

Infrarot-Matrix-Isolationsspektroskopie an SiC- und SiC:N-Nanopartikeln

D i s s e r t a t i o n

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

**vorgelegt dem Rat der Physikalisch-Astronomischen Fakultät
der Friedrich-Schiller-Universität Jena.**

von Dipl.-Chem. Dominik Clément

geboren am 02. Dezember 1971 in Bremen

Gutachter

1. Prof. Dr. Th. Henning

(Friedrich-Schiller-Universität, Jena)

2. Prof. Dr. F. Huiskens

(MPI für Strömungsforschung, Göttingen)

3. Prof. Dr. A. Witt

(University of Toledo, Toledo, USA)

Tag des Rigorosums:

28.06.2002

Tag der öffentlichen Verteidigung:

01.08.2002

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen	5
2.1	Siliciumcarbid	5
2.2	Nanoteilchen und ihre Herstellung	7
2.2.1	Allgemeine Betrachtungen	7
2.2.2	Kondensation aus der Gasphase	8
2.2.3	CVD-Verfahren	9
2.3	Optisches Verhalten kleiner Teilchen	10
2.3.1	Oszillator-Modelle der dielektrischen Funktion	10
2.3.2	Berechnung von Streu- und Absorptionsquerschnitten	13
2.3.3	Form-, Agglomerations- und Matrixeffekte	16
2.4	Molekularstrahlen und Matrix-Isolation	20
2.5	SiC und dessen astrophysikalische Relevanz	24
2.6	Analyse von SiC	26
2.6.1	Kristallstruktur	26
2.6.2	Spektroskopische Methoden	28
2.6.3	Elementaranalytik	30
3	Beschreibung des Experimentes	32
3.1	Experimenteller Aufbau der Laserpyrolyse	32
3.2	Extraktion und Matrixisolation	37
3.3	Größenselektion	39
4	Ergebnisse	46

4.1	SiC-Pulverproben	46
4.2	Vorversuche zur LICVD	52
4.2.1	Siliciumcarbid	52
4.2.2	Ammoniakzusatz	58
4.3	Experimente mit der Matrix-Isolationsapparatur	65
4.3.1	Matrixisierte SiC-Teilchen	70
4.3.2	Matrixisierte Mischsysteme, Si ₃ N ₄ - und Si-Partikel	81
5	Astrophysikalische Diskussion	92
5.1	Probleme der Identifizierung der SiC-Bande	92
5.1.1	Astronomische Beobachtungen	92
5.1.2	Laborexperimente	97
5.2	Vergleich von experimentellen und beobachteten Spektren	99
5.2.1	Emissionsprofile	99
5.2.2	Absorptionsprofile	104
6	Zusammenfassung und Ausblick	109

Kapitel 1

Einleitung

Die Nanophysik hat sich in den letzten Jahren als ein wichtiger Forschungsschwerpunkt der Festkörperphysik bzw. der Materialwissenschaften etabliert. Die Motivation liegt darin, interessante Materialien mit neuartigen Eigenschaften für die Technik zu gewinnen. Gegenstand dieser Forschung ist das Verständnis physikalischer und chemischer Phänomene und Eigenschaften von Materialien im Übergangsbereich vom Molekül zum Festkörper. Diese Materialien werden in Abhängigkeit von ihren Eigenschaften als Cluster oder Nanopartikel bezeichnet. Die Grenzen zwischen einem Molekül und einem Cluster, sowie zwischen Cluster und Nanopartikel, die bereits als Festkörper angesehen werden, werden unterschiedlich definiert. Im allgemeinen werden Systeme als Cluster bezeichnet, wenn sie zwischen 3 und 100 Atome beinhalten. Nanopartikel enthalten etwa 10^3 bis 10^8 Atome, d. h. sie haben Durchmesser zwischen 1 und 100 nm. Gerade im Zwischenbereich (100 bis 1 000 Atome) ist es von der Art des Materials abhängig, ob man von Clustern oder Nanopartikeln spricht. Im Rahmen dieser Arbeit sollen nur Festkörper, also Nanopartikel betrachtet werden.

Die speziellen Eigenschaften von Nanopartikeln resultieren häufig aus deren großer Oberfläche im Verhältnis zu ihrer Masse. Daraus folgt unter anderem, daß sie sehr reaktiv sind, was z. B. Kohlenstoffnanopartikel zum Forschungsschwerpunkt der Medizin und der Atmosphärenforschung macht (z. B. Dieseluße). Bei Metallen ist die freie Weglänge der Elektronen durch die Dimension des Teilchens begrenzt, weshalb sie besondere (z.B. optische) Eigenschaften aufweisen [1]. Für die Materialwissenschaften sind unter anderem Siliciumcarbid-Nanopartikel interessant, da sie in Form kleiner, sphärischer Partikel für die Härtung von Keramikoberflächen (Sinterprozesse) benutzt werden. Für dieselbe Anwendung kann man auch Siliciumcarbonitride und Siliciumnitrid einsetzen.

Aber nicht nur in den Materialwissenschaften, sondern auch im Ablauf vieler astrophysikalischer Prozesse spielen kleine Festkörperpartikel eine zentrale Rolle. Während diese historisch als „kosmischer Staub“ bezeichnete Materie lange Zeit als lästiges, die Beobachtung hinderndes „Übel“ angesehen wurde, ist man sich heute ihrer zentralen, aktiven Rolle bei der Entwicklung von Galaxien bewußt [2]. In der kosmischen Massebilanz ist Staub nur mit etwa einem Massepromille vertreten. Betrachtet man ein System wie die Milchstraße, so besteht es zu 80 bis 90 % aus Sternen

und zu 10 bis 20 % aus Wolken der interstellaren Materie. Diese Wolken sind Gas-Staub-Wolken, deren Gas ungefähr 1 % Staub beigemischt ist. Trotz seines geringen Masseanteils wird ihm bei der Entwicklung des Weltalls eine bedeutende Rolle zugeschrieben. In den Gas-Staub-Wolken des diffusen interstellaren Mediums (ISM) herrschen Temperaturen um die 100 K, so daß der Gasdruck im Inneren den entgegengesetzten Kräften, wie der Masseanziehung standhalten kann und diese Wolken stabil sind. In den dichteren Molekülwolken dagegen liegen die Temperaturen bei etwa 10 K, so daß Teile der Wolke bei genügend hoher Masseanziehung kollabieren können und daraus Sterne entstehen. Im ISM liegt der Staub in geringen Konzentrationen vor ($\sim 2 \cdot 10^{-26}$ g/cm³ [3]) und weist eine Größenverteilung zwischen einigen wenigen und einigen tausend Nanometern Durchmesser auf. Somit liegt er mit seinen Partikeldurchmessern im angesprochenen Grenzbereich zwischen Molekül und Festkörper. In den dichten Molekülwolken sammeln sich Gas und Staub zu höheren Konzentrationen. Dieser höher konzentrierte Staub ist, neben der Absorption durch Moleküllinien, verantwortlich für die niedrigeren Temperaturen der dichten Molekülwolken. Er schaltet die effektivste Wärmequelle, die Sternstrahlung, aus und gibt die, durch den Kollaps des Wolkenkerns freigesetzte, thermische Energie in Form von Infrarot- und Millimeterstrahlung ab. Aus diesem Grund sollten seine optischen Eigenschaften bekannt sein. In den dichten Molekülwolken kann die Existenz des Staubes, der durch Extinktion die Strahlung des emittierenden Gases und der dahinter liegenden Sterne abschwächt, als dunkle Strukturen nachgewiesen werden (z.B. der bekannte Pferdekopfnebel). Auf die katalytische Wirkungsweise der Partikeloberflächen für chemische Reaktionen sei ebenfalls hingewiesen: Nur hier kann z.B. der molekulare Wasserstoff entstehen [4] [5] [6] [7].

Die zentrale Rolle der kosmischen Nanopartikel in astrophysikalischen Abläufen hat in den letzten Jahrzehnten eine eigenständige Disziplin, die Laboratoriumsastrophysik, etabliert [8] [9]. In ihr werden Nanopartikel astrophysikalisch relevanter Zusammensetzung (z.B. SiC) erforscht, indem ihre Eigenschaften in Modellversuchen und Experimenten untersucht werden. Um Aussagen über den physikalisch-chemischen Aufbau der Teilchen im einzelnen und die Zusammensetzung des interstellaren Staubes insgesamt erhalten zu können, ist eine Möglichkeit spektroskopische Untersuchungen an im Labor präparierten und charakterisierten Analogmaterialien durchzuführen und mit Beobachtungsdaten zu vergleichen. Möglichkeiten direkten Zugriff auf solche Teilchen zu erhalten, stellen die wenigen präsolaren Teilchen dar, welche aus dem Material primitiver Meteorite (kohligter Chondrite) isoliert werden und durch Kometen während ihrer sonnennahen Bahnphase freigegeben werden. Allerdings sind diese Teilchen auf ihrem Weg vielen verschiedenen Einflüssen (z.B. UV-Strahlung) ausgesetzt, weshalb sie nicht mehr den Teilchen in Gas-Staub-Wolken entsprechen müssen. In neuerer Zeit gibt es durch verschiedene Satellitenmissionen Bemühungen interstellaren Staub einzufangen (Ulysses, Galileo, Cassini, Stardust) [10] [11] [12] (<http://stardust.jpl.nasa.gov>) und zu untersuchen.

Für die astrophysikalische Anwendung interessiert immer noch das optische Verhalten des Staubes. Die zur Erde gelangende Strahlung enthält Signaturen, Absorptions- und Emissionsbanden, die zur Zeit die wichtigste Informationsquelle für die Erforschung dieser Partikel [2] darstellen. Indirekte Hinweise auf die Materialzusammensetzung liefern Elementhäufigkeitsbestimmungen des kosmischen Gases. Aus der Dif-

ferenz der Häufigkeiten der Elemente im Kosmos und im Gas kann man rückschließen, wieviel Prozent der Elemente, die einen geringen Dampfdruck besitzen und somit als Initiatoren für die Bildung von Staub in Frage kommen, tatsächlich zu Staub kondensieren. Aus theoretischen Berechnungen der Kondensationssequenzen erhält man weitere Hinweise auf die Zusammensetzung des Staubes. Im wesentlichen besteht der Staub aus Silikaten, Oxiden (Magnesium- und Eisenoxid), Kohlenstoff in verschiedenen Modifikationen, Eisteilchen (hauptsächlich H_2O -, CO - und CO_2 -Eis) und anderen Carbiden und Sulfiden [13]. Siliciumcarbid (SiC), Siliciumnitrid (Si_3N_4) und stickstoffdotiertes Siliciumcarbid (SiC:N) sind bzw. können Bestandteile des Staubes sein.

SiC - und Si_3N_4 -Teilchen wurden in Meteoriten entdeckt [87] [135]. Die gefundenen Teilchen weisen eine Isotopenverteilung auf, die von der für unser Sonnensystem typischen abweicht. Anhand von Analysen der Isotopenverteilung von Teilchen kann man den Ursprung dieser zuordnen. Aus diesen Untersuchungen ergibt sich, daß die Hauptquelle für SiC -Teilchen entwickelte Sterne [89] und für Si_3N_4 -Teilchen Supernovae [135] sind. Die charakteristische IR-Emissionsbande zwischen 11 und $13\ \mu\text{m}$ Wellenlänge in den beschriebenen zirkumstellaren Hüllen wurde SiC zugeordnet. Si_3N_4 konnte bisher noch nicht anhand von Spektralbanden identifiziert werden. Bisher ist auch noch nicht gelungen SiC oder Si_3N_4 im ISM spektroskopisch nachzuweisen.

Die in der astrophysikalischen Literatur bekannten Spektren von SiC beschränken sich auf experimentelle Studien an insgesamt etwa 15 Proben. Bei diesen Proben handelt es sich entweder um in Kaliumbromid-Preßlinge eingebettetes Material mit Durchmessern im Bereich von 10 bis 200 nm oder um (teilweise einkristalline) Schichten. Die betrachteten Proben können nicht als Analogmaterialien bzw. ihr optisches Verhalten nicht als vergleichbar mit demjenigen des „kosmischen Staubes“ angesehen werden, da Nanopartikel ein von drei Faktoren abhängiges, spezielles optisches Verhalten aufweisen. Einen in der Literatur viel diskutierten Einfluß stellt der „Matrixshift“ dar. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt werden, daß diese „Verschiebung von Banden“ nicht existiert, die Matrix jedoch einen Einfluß auf das optische Verhalten von Nanopartikeln besitzt [14] [15]. Die anderen zwei Faktoren sind morphologische Effekte; so wird das optische Verhalten kleiner Teilchen entscheidend durch die Form der Partikel und ihre Größe bzw. den Agglomerationsgrad der Probe beeinflusst [14] [15]. Bis heute ist es trotz großer Anstrengungen nicht gelungen, diese Einflüsse für beliebige Partikelformen und komplexe Agglomerate mathematisch exakt zu beschreiben. Exakte Lösungen existieren nur für einfache Partikelformen (z.B. Kugeln, Zylinder, Ellipsoide) bzw. einfache Aggregate solcher Partikelformen [16], [17]. Für die Bestimmung der optischen Materialeigenschaften kommt deshalb der Messung an definierten, einfachen Partikelformen große Bedeutung zu.

In der vorliegenden Arbeit werden deshalb die optischen Eigenschaften von SiC -, Si_3N_4 - und SiC:N -Partikeln im Bereich ihrer Infrarot-Schwingungsbanden untersucht. Dafür wurde eine experimentelle Methode entwickelt und umgesetzt, die es ermöglicht nanometergroße SiC -, Si_3N_4 - und SiC:N -Partikel zu erzeugen und isoliert zu spektroskopieren. Die Erzeugung der Partikel erfolgt, analog zu der Entstehung der kosmischen Staubpartikel, aus gasförmigen Ausgangsstoffen (Silan, Acetylen und

Ammoniak) die auch in der Umgebung von Sternen beobachtet worden sind [18] [19] [20]. Diesem Zweck dient ein lasergestütztes Pyrolyseverfahren, dessen Grundlagen im Kapitel 2 erläutert wird. Weiter finden sich in diesem Kapitel allgemeine Grundlagen zu SiC, theoretische Betrachtungen zur Optik kleiner Teilchen, die Erläuterung der Isolation durch einen Freistrahler und eine Edelgasmatrix und Grundlagen zur astrophysikalischen Relevanz von SiC. Um das optische Verhalten zu verstehen, ist es unerlässlich, die chemische Zusammensetzung (Stöchiometrie), die Festkörperstruktur (kristallographische Polytypen, amorphe Strukturen) und die Morphologie (Größe, Form, Agglomerationszustand) der Teilchen zu kennen. Die Untersuchung dieser Eigenschaften erfordert den Einsatz vielfältiger Analysemethoden und bildet daher einen wichtigen Teil der vorliegenden Arbeit. Neben spektroskopischen Methoden, wie IR-, Raman- und UV/VIS-Spektroskopie, sind dazu abbildende (auch hochauflösende) Elektronenmikroskopie sowie Elektronen- bzw. Röntgenbeugung zur Strukturaufklärung und Elementaranalysestechniken (Verbrennungselementaranalyse, Massenspektrometrie, energiedispersive Röntgenanalyse und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie) erforderlich. Diese Methoden werden ebenfalls im Kapitel 2 hinsichtlich ihrer Anwendung kurz vorgestellt. In Kapitel 3 wird detailliert auf den experimentellen Aufbau eingegangen, der es ermöglicht die produzierten Partikel direkt nach ihrer Entstehung zu extrahieren, zu isolieren und zu spektroskopieren. In Kapitel 4 werden die erzielten Resultate ausgewertet, gegenübergestellt und diskutiert. Ein kurzer Abriss der astrophysikalischen Literatur und der Vergleich der Ergebnisse dieser Arbeit mit astrophysikalischen Daten wird in Kapitel 5 dargestellt. Es folgen die Zusammenfassung und ein Ausblick.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Siliciumcarbid

Das erste natürliche Vorkommen von Siliciumcarbid (SiC) wurde 1904/1905 von dem späteren Nobelpreisträger Moissan in einem Eisenmeteorit in Arizona entdeckt. Bis heute wurden zahlreiche andere Vorkommen, auch terrestrischer Natur gefunden [21]. Zu Ehren des Entdeckers wurde das natürliche hexagonale oder α -SiC, der Name α beinhaltet auch rhomboedrische Gitterstrukturen, „Moissanit“ getauft. Kubisches oder β -SiC nennt man „ β -Moissanit“, „Baumarshit“ oder auch „Cubomoissanit“. Trigonaless SiC bezeichnet man einfach als „Siliciumcarbid in der trigonalen Modifikation“ oder „Resendit“.

Wie man an der Namensgebung erkennen kann, besitzt Siliciumcarbid als Festkörper die Eigenschaft in großer struktureller Vielfalt vorzuliegen. Von vollständig kristalliner bis hin zu nicht-kristalliner oder ungeordneter Struktur kann es in vielen verschiedenen Strukturen existieren. Als vollständig ferngeordnete, kristalline Modifikationen sind 65 hexagonale/trigonale und 119 rhomboedrische in der Literatur bekannt [21]. Die kubisch dichteste Kugelpackung resultiert im 3C-Polytyp, dem β -SiC. Ein anderer häufig benutzter Ausdruck ist α -SiC, welches einem hexagonalen und/oder rhomboedrischen bzw. einer Mischung mehrerer dieser Polytypen entspricht. Als reinste Kristallform wird eine Mischung aus 85 Polytypen beschrieben [21]. Als Polytypen bezeichnet man Anordnungen, in denen Elementarzellen in Bezug auf eine Länge L_a periodisch gestapelt sind. Die Elementarzelle stellt die Basiseinheit dar, da sie die kleinste, immer wiederkehrende, unveränderliche Anordnung der Atome ist. In Abhängigkeit von der Art, wie die Elementarzellen aufeinander folgen, der sogenannten Stapelfolge, definiert man den Polytypen. Die Stapelfolgen der als thermodynamisch stabil bekannten Polytypen sind in Abbildung 2.1 dargestellt.

Es gibt verschiedene Möglichkeiten, SiC in unterschiedlichster Form herzustellen. Es sind eine ganze Reihe Prozesse bekannt, nach denen SiC kommerziell hergestellt wird. Die verschiedenen Herstellungsprozesse resultieren auch in verschiedenen Polytypen [21]. Bei spontaner Entstehung aus einer Gasphase oder einer Lösung bzw. auf einem kristallinen SiC-Substrat bildet sich zunächst immer der Polytyp 3C, da β -SiC

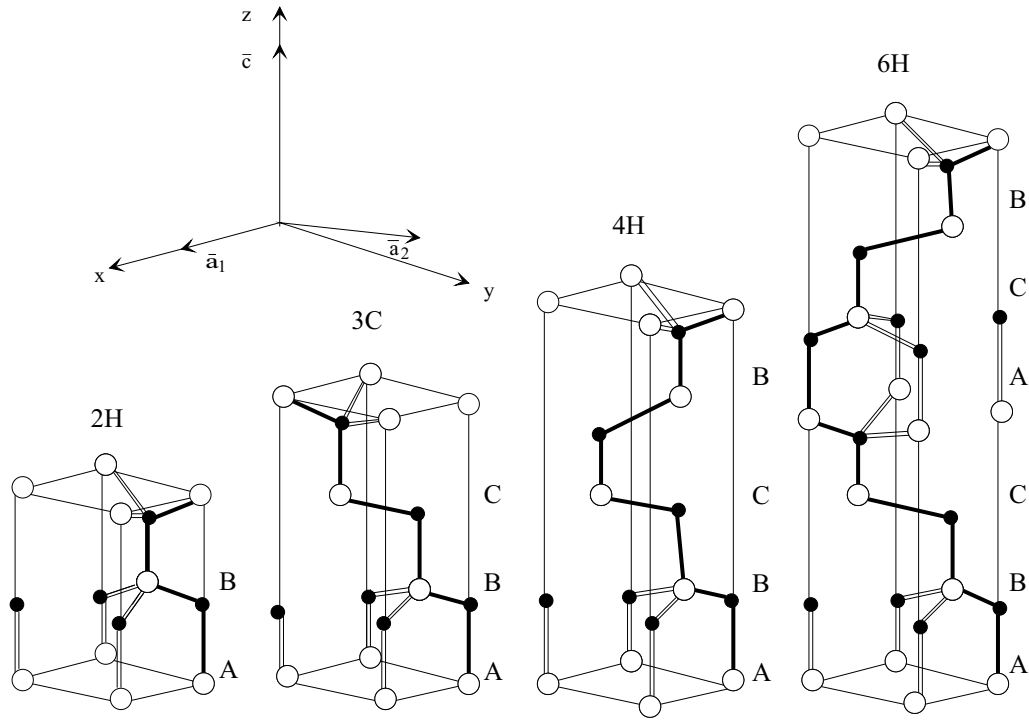


Abbildung 2.1: Primitive hexagonale Basiszellen der einfachsten SiC-Modifikationen. Si-Atome sind durch offene Kreise, C-Atome durch schwarze Punkte dargestellt. Bilagen der drei möglichen Anordnungen entlang der c -Achse werden durch die Buchstaben A, B und C markiert. Si-C Bindungen in der $(11\bar{2}0)$ -Ebene stellen die Verschiebung dieser Bilagen dar und sind durch dicke schwarze Linien gekennzeichnet. Das Bild wurde mit freundlicher Genehmigung von F. Bechstedt aus Käckell et al. (1994) [22] entnommen.

die thermodynamisch stabilste Form ist [23] [24] [25]. Die Entstehung der kubischen Kristallstruktur wird durch verschiedene Parametereinflüsse stabilisiert [21]. Dabei spielen Defekte und Reaktionstemperatur nur eine untergeordnete Rolle, während hohe Wachstumsraten und Siliciumüberschuß die Entstehung von β -SiC stark favorisieren [26] [27]. Allerdings können Verunreinigungen und mechanische Beanspruchung in der weiteren Behandlung den anfangs entstandenen 3C-Kern zwingen, sich in einen α -Polytypen umzuwandeln [21]. Bei dem bekannten Acheson-Verfahren ($\text{SiO}_2 + \text{C}$) entsteht als Partikelkern zunächst β -SiC, welches durch Sublimation in einen α -Polytypen überführt wird (6H, 4H und 15R) [21]. Die nach Acheson hergestellten, kommerziell erworbenen Proben weisen genau diese Polytypen auf, wie später gezeigt werden wird (s. Tabelle 4.1, Seite 47).

Betrachtet man die Gasphase über einem Si-C-System, so setzt sich diese aus verschiedenen Molekülen zusammen. Die häufigsten Moleküle bei Temperaturen über 1800 K sind SiC_2 und Si_2C . Weitere weniger häufige Moleküle sind Si_3C , Si_2C_2 , SiC und Si_2C_3 [28]. Andere atomare Zusammensetzungen unterscheiden sich nicht in der Art ihrer Gasphasenmoleküle, sondern nur in deren Häufigkeiten (wenn man nur Si-C-beihaltende Moleküle berücksichtigt). Als Beispiel sei hier die Zusammensetzung der Gasphase über einem System aus Silicium, Kohlenstoff und Bor genannt. Dort

wurden bei Temperaturen ≥ 2000 K die Moleküle SiC_2 , Si_2C und SiC gefunden [29].

Literaturverweise und weitere Ausführungen zum folgenden Absatz sind in Gmelin: Handbook of Inorganic Chemistry [21] zu finden. Dort wird in Band B3 auf den Seiten 271-274 auf die relativen Stabilitäten verschiedener Gasphasenmoleküle SiC_n , Si_nC und Si_nC_n eingegangen. Für genauere Angaben zu den Methoden und den Berechnungen s. die in [21] angegebenen Originalarbeiten. Zusammenfassend sollen hier die Ergebnisse dargestellt werden. Aus den Rechnungen gingen die Moleküle Si_3C , Si_2C , SiC , SiC^+ , SiC^- , Si_2C_2 , Si_2C_3 und SiC_2 als stabil hervor. Für das erste Molekül Si_3C wird die Dissoziation zu Si_2 und SiC angenommen ($\text{Si}_3\text{C} \rightarrow \text{Si}_2 + \text{SiC}$, $\Delta H_0^\circ = 154 \pm 5$ kcal/mol (Standardreaktionsenthalpie)). Die stabilste Form dieses Moleküls ist der lineare Zustand (SiSiCSi). Si_2C und SiC_2 sind anhand ihrer Infrarotbanden identifiziert worden. Die Moleküle wurden in einer Argoneis-Matrix bei 15 K ausgefroren. Beobachtet wurden Banden für SiCSi bei $1188,9\text{ cm}^{-1}$ (symm. Streckschw.) und $658,2\text{ cm}^{-1}$ (antisymm. Streckschw.) und für SiCC bei 1742 cm^{-1} (C-C-Streckschw.) und 852 cm^{-1} (Si-C-Streckschw.). Die Struktur im ersten Fall (SiCSi oder SiSiC , linear oder gewinkelt) ist nicht vollständig geklärt. Es wird von einer gewinkelten Si-C-Si-Struktur ausgegangen. Im zweiten Fall wird ein lineares Si-C-C-Molekül angenommen, da ringförmige oder offene C-Si-C-Strukturen energetisch ungünstig sind. SiC , SiC^+ und SiC^- konnten experimentell bisher noch nicht nachgewiesen werden. Das Molekül Si_2C_2 wird, wie auch Si_3C , als linear angenommen. Die Struktur für ersteres Molekül ist dabei SiCCSi . Für die Dissoziation in 2 SiC (g) wurde eine Standardreaktionsenthalpie (ΔH_0°) von 183 ± 5 kcal/mol berechnet. Si_2C_3 wurde in einer Argoneis-Matrix bei 20 K ausgefroren. Das erhaltene IR-Spektrum zeigte 4 Bande (1967 cm^{-1} (C-C), 994 cm^{-1} (C-C), 657 cm^{-1} (C-Si) und 595 cm^{-1} (Si-Si)). Daraus folgt, daß die unsymmetrische der beiden linearen Strukturen die stabilere ist (SiSiCCC und nicht SiCCCSi), was Berechnungen bestätigten.

Weshalb die Gasphasenmoleküle bei der Entstehung kleiner SiC-Teilchen eine große Rolle spielen wird deutlich, wenn man die verschiedenen Möglichkeiten der Herstellung und deren Vor- und Nachteile betrachtet.

2.2 Nanoteilchen und ihre Herstellung

2.2.1 Allgemeine Betrachtungen

Für die Herstellung kleiner Teilchen sind heute mehrere Methoden bekannt. Prinzipiell kann man zunächst zwei Hauptmöglichkeiten unterscheiden. Zum einen gibt es Methoden, die auf dem mechanischen Zerkleinern größerer Festkörper beruhen. Diese Methoden resultieren in mikrometergroßen Teilchen, oder bei weiterer Abtrennung durch Sedimentation oder Filtration auch in Partikeln im Nanometerbereich. Auf der anderen Seite stehen die Methoden, in denen die Partikel meist direkt aus der Gasphase kondensiert werden. Die durch diese Methode erzeugten Teilchen sind Nanopartikel mit Durchmessern von 1 bis 200 nm. Innerhalb dieser Obergruppen gibt es wieder verschiedene Methoden, die in Tabelle 2.1 in einer Übersicht dargestellt sind.

Tabelle 2.1: Herstellungsmethoden für kleine Festkörperpartikel.

1. Zerkleinern von Bulkmaterial	2. Kondensation aus der Gasphase ausgehend von	
	a) Festkörpern	b) Reaktionsgasen
mechanisches Zerstoßen Dispergieren mittels Ultraschall Sedimentation Filtration	Sputterquellen Lichtbogenverdampfung Laserablation Widerstandsverdampfung	Pyrolyse Photolyse induzierte Plasmaentladung adiabatische Ausdehnung

Jede der hier aufgeführten Methoden zur Erzeugung kleiner Festkörperpartikel liefert als Endprodukt stark agglomerierte oder verwachsene Strukturen. Im Falle der Mikrometergroßen Partikel, welche durch mechanisches Zerkleinern des massiven Materials erzeugt werden, werden die Primärpartikel des Pulvers ausschließlich durch van-der-Waals-Kräfte, d. h. Oberflächenkräfte, zusammengehalten. Im Falle der Partikelkondensation aus der Gasphase treten zusätzlich noch Verwachsungen zwischen den primären Teilchen der Agglomerate auf. Solche Verwachsungen können durch Diffusionsprozesse an den heißen Kontaktstellen der Partikelagglomerate und/oder durch die Fortsetzung des Oberflächenwachstums der Partikel auch nach ihrer Agglomeration entstehen. Wie in Abschnitt 2.3 gezeigt werden wird, ist es wichtig nicht-agglomerierte Teilchen zu betrachten, sofern man Aussagen über deren optisches Verhalten machen möchte. Eine nachträgliche Deagglomeration durch Scherkräfte, wie sie im Falle der van-der-Waals-agglomerierten Pulver nötig ist, kann bei den verwachsenen Strukturen der Kondensate nicht angewandt werden. Deshalb muß eine Methode gefunden werden, mit der das Einsetzen der Koagulation und der Koaleszenz schon im Kondensationsprozeß verhindert wird.

2.2.2 Kondensation aus der Gasphase

Wie im letzten Abschnitt 2.2.1 in der Übersicht gezeigt, gibt es zwei prinzipielle Arten von Kondensationsquellen für Cluster und Nanopartikel. Einige Methoden gehen vom Festkörper aus. Man verdampft das feste Material und kondensiert es danach wieder. Zu diesen Quellen zählen diejenigen, bei denen die Probe auf eine Temperatur nahe ihrer Sublimationstemperatur aufgeheizt und dort über einen längeren Zeitraum gehalten wird. Die Festkörperoberfläche und die darüber befindliche Gasphase werden mit einem stehenden oder strömenden Gas abgekühlt, was zur Entstehung von kleinen Teilchen führt. Beispiele hierfür sind die Lichtbogen- und die Widerstandsverdampfung.

Durch die Entwicklung leistungsstarker Laser haben in den letzten Jahrzehnten die Erosionsmethoden immer mehr an Gewicht gewonnen. Bei diesen Partikelquellen wird das Festkörpermateriale nur kurzzeitig und lokal begrenzt, an der Oberfläche, auf Temperaturen deutlich über ihrer Sublimationstemperatur aufgeheizt, wodurch Atome, Moleküle und Cluster aus der Oberfläche ausgeschleudert werden, die anschließend wieder in einem Kühlgas zu Partikeln auskondensieren. Als Beispiele seien hier die Laserablations- und Sputterquellen genannt.

Quellen, die direkt von gasförmigen Vorläufern ausgehen, werden im allgemeinen als CVD-Quellen (engl. chemical vapour deposition) bezeichnet und werden in Abschnitt 2.2.3 näher erläutert. Die Gase werden angeregt oder aufgeheizt, damit sie reagieren. Die dadurch entstandenen Produkte werden durch Stöße mit Kühlgasen als Partikel auskondensiert. Eine Ausnahme bildet hier die adiabatische Expansionsmethode, bei der die Gasphase durch Expansion abgekühlt wird und keine Reaktion stattfindet.

SiC-, SiC:N- und Si₃N₄-Partikel können durch beide der oben genannten Methoden hergestellt werden. Sie können entweder durch die laserinduzierte Gasphasenpyrolyse (LICVD) von Reaktionsgasen in Kühlgasen (auch Puffergase genannt) [30] [31] [32] [33] [34] [35] [36] [37] [38] [39] [40] [41] oder durch Laserablation an geeigneten Festkörpern synthetisiert werden [42].

Bei beiden Methoden entstehen zunächst gasförmige Vorläufer der Partikel, z. B. Si₂ [36], welche aufgrund der Temperaturabnahme einen übersättigten Bereich im p, V, T -Phasenraum durchlaufen und deshalb zu festen Teilchen auskondensieren. Der Antrieb für diesen Phasenübergang vom gasförmigen zum festen Zustand liegt im Bestreben des Systems im thermodynamischen Gleichgewicht ein Minimum der freien Energie einzunehmen. Allerdings ist bekannt, daß die klassische Keimbildungstheorie für die spontane Entstehung von Teilchen aus der Gasphase problematisch ist [40] und der Phasenübergang im Falle der SiC-Bildung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht abläuft.

Die Partikelbildung findet in drei prinzipiellen Schritten statt. Zunächst bilden sich erste Keime, welche den Übergang vom molekularen System in einen Festkörper charakterisieren. Diese wachsen durch die Anlagerung von Radikalen bis zu einer Größe von ~ 1 nm. Danach bestehen zwei Möglichkeiten für ein weiteres Wachstum der Partikel. Entweder wachsen sie durch Koagulation der Primärpartikel oder es erfolgt die weitere Anlagerung von Radikalen an aktiven Stellen auf der Oberfläche der Partikel. Um ein weiteres Wachstum der Partikel zu vermeiden, müssen sie daher aus der Reaktionzone extrahiert und isoliert werden. Weshalb im Rahmen dieser Arbeit die LICVD als Quelle der Partikel bevorzugt wurde, wird im folgenden Abschnitt erläutert.

2.2.3 CVD-Verfahren

Die bei CVD-Verfahren benutzten Reaktionsgase weisen die teilchenbildenden Atome als Bestandteil ihrer Molekülstruktur auf. Dies ist für viele interessante Stoffe gegeben, so z. B. für Silicium durch Silane, für Kohlenstoff durch Kohlenwasserstoffe, für Stickstoff durch Ammoniak und für einige Metalle durch Penta- und Hexacarbonyle. Diese Substanzen müssen durch geeignete Methoden dissoziiert werden, um die refraktären Bestandteile abzutrennen und in einem Kühlgas zur Kondensation zu bringen. Die Dissoziation dieser Substanzen kann entweder durch Absorption von elektromagnetischer Strahlung oder aber durch inelastische Stöße erfolgen. Demzufolge sind als verbreitetste Methoden die lasergetriebene Photo- und Pyrolyse auf der einen und die radio- bzw. mikrowellengestützte Plasmaentladung auf der ande-

ren Seite zu nennen. Wenn die Entstehung und die Nukleation des Produktes in der Gasphase stattfinden, erhält man kleine Teilchen, die als Pulver extrahiert werden können. Man kann aber auch Schichten erzeugen, indem man die Nukleation auf einem Substrat stattfinden läßt.

Der Bildungsmechanismus der CVD-Quelle wurde zur Herstellung von SiC historisch erstmals im Jahr 1909 von Pring & Fielding genutzt. Aus $\text{SiCl}_4 + \text{C}_6\text{H}_6$ wurden in einer Wasserstoffatmosphäre bei 1700 bis 2000°C SiC-Partikel auskondensiert [43].

Die durch LICVD erzeugten Produkte weisen immer eine hohe Reinheit und eine hohe Dichte in den Primärpartikeln auf. Ein solches Material kann mit keiner anderen Synthesemethode erzeugt werden.

Die besonderen Vorteile der LICVD sind [30]:

- hohe Reinheit der Produkte (wandfreie Reaktion)
- genaue Kenntnis der elementaren Bestandteile
- extrem feine Pulver ($d \leq 1\mu\text{m}$)
- enge Korngrößenverteilung
- kontinuierliches Syntheseverfahren
- gut definierte Reaktionszone
- sehr variable Reaktionsbedingungen möglich
- Kontrolle über Wachstumsraten und Verweildauer in der Reaktionszone.

Der Nachteil der Methode ist der Umgang mit z. T. korrosiven, feuergefährlichen, explosiven oder hochgiftigen Edukten und Produkten. Dafür hat man ein großes Feld an Synthesemöglichkeiten. Nach dieser Methode können neben SiC-, SiC:N- und Si_3N_4 -Partikeln auch z.B. C, Si, SiO_2 , SiCO, Fullerene, Metallverbindungen u.s.w. synthetisiert werden.

2.3 Optisches Verhalten kleiner Teilchen

2.3.1 Oszillator-Modelle der dielektrischen Funktion

Die dielektrische Funktion (DF) $\varepsilon(\omega)$ ist ein Maß für die Polarisierbarkeit des Stoffes durch elektrische Wechselfelder der Kreisfrequenz ω . Die Clausius-Mosotti-Beziehung, mit der Lorentz-Näherung für kubische Kristalle und andere isotrope Stoffe

$$\frac{\varepsilon - 1}{\varepsilon + 2} = \frac{\bar{n}}{3\varepsilon_0} \alpha_m \quad (2.1)$$

stellt die Beziehung zwischen der mikroskopischen Polarisierbarkeit (α_m) und der DF her. \bar{n} ist die Dichte der zur Polarisierbarkeit beitragenden Dipole und ε_0 ist die Influenzkonstante.

Im infraroten Spektralbereich findet die Polarisierung des Mediums durch elektronische Anregungen und Gitterschwingungen statt. Die elektronische Anregung, mit Ausnahme der freien Ladungsträger, ist näherungsweise frequenzunabhängig und liefert dadurch einen konstanten Beitrag zu der DF. Die Gitterschwingungen dagegen besitzen Eigenfrequenzen im IR-Bereich, was zu Resonanzen führt. Um dieses Verhalten korrekt zu beschreiben, muß die DF eine komplexe Funktion sein. Der Zusammenhang mit dem komplexen Brechungsindex $N = n + i k$ ergibt sich nach

$$\varepsilon = \varepsilon' + i\varepsilon'' = (n^2 - k^2) + i2nk = (n + ik)^2 = N^2, \quad (2.2)$$

wobei N der komplexe Brechungsindex, n die Brechzahl und k der Imaginärteil des Brechungsindex ist.

Es existieren verschiedene Modelle, mit denen der Verlauf der DF im Bereich von Phononenabsorptionsbanden beschrieben werden kann. Den einfachsten Fall stellt der harmonische Oszillator dar. Hier wird als Ausgangspunkt die Bewegungsgleichung einer harmonischen Schwingung der Atome in der Elementarzelle, unter Berücksichtigung der Dämpfung, angenommen

$$m_r \ddot{x} + m_r \gamma \dot{x} + m_r \omega_0^2 x = q^* E_{lok}(t). \quad (2.3)$$

x ist die komplexe Komponente der gegenseitigen Auslenkung, m_r die reduzierte Masse der beteiligten Gitterbausteine je Elementarzelle, q^* die effektive Dipolladung, $E_{lok}(t)$ die lokale Feldkomponente in x -Richtung, $m_r \gamma \dot{x}$ ein Dämpfungsglied und ω_0 die Eigenfrequenz.

Mit der Beziehung

$$E_{lok}(t) = E_{lok}(0) e^{i\omega t} \quad (2.4)$$

erhält man als Lösung der Bewegungsgleichung (2.3)

$$x(t) = \frac{q^*}{m} \frac{1}{(\omega_0)^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} E_{lok}(t). \quad (2.5)$$

Mit Gleichung (2.1) und

$$p(t) = q^* x(t) = \alpha_m E_{lok}(t) \quad (2.6)$$

folgt für den Verlauf der DF

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{K}{(\omega_{TO})^2 - \omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (2.7)$$

Die hochfrequente Dielektrizitätskonstante (DK) ε_∞ ist das Resultat der elektronischen Anregung und fungiert dadurch als Ausgangswert der DF des IR-Bereiches. Für ε_∞ gilt

$$\varepsilon_\infty = \frac{3\varepsilon_0 + 2\bar{n}\alpha_{Atom}}{3\varepsilon_0 - \bar{n}\alpha_{Atom}}. \quad (2.8)$$

Die Oszillatorstärke K und die Resonanzfrequenz ω_{TO} sind gegeben durch

$$K = \frac{\bar{n}(q^*)^2 (\varepsilon_\infty + 2)^2}{m_r \varepsilon_0 9} \quad (2.9)$$

und

$$(\omega_{TO})^2 = (\omega_0)^2 - \frac{\bar{n}(q^*)^2}{3m_r \varepsilon_0} \frac{\varepsilon_\infty + 2}{3}. \quad (2.10)$$

Für niedrige Frequenzen konvergiert ε gegen einen definierten Wert, der als statische Dielektrizitätskonstante ε_S bezeichnet wird

$$\varepsilon_S = \varepsilon_\infty + \frac{K}{(\omega_{TO})^2}. \quad (2.11)$$

Aus dem Verlauf der DF (2.7) und der statischen Dielektrizitätskonstante (2.11) ergibt sich mit $\omega = 2\pi c\tilde{\nu}$ und $\gamma = 2\pi c\Gamma$ die Darstellung im Wellenzahlenmaßstab

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_S - \varepsilon_\infty)(\tilde{\nu}_{TO})^2}{(\tilde{\nu}_{TO})^2 - \tilde{\nu}^2 + i\Gamma\tilde{\nu}}. \quad (2.12)$$

Die Lage des Maximums von ε'' , dem Imaginärteil der DF, entspricht der Resonanzwellenzahl $\tilde{\nu}_{TO}$ der transversal-optischen (TO-) Mode. Eine weitere charakteristische Wellenzahl ist die des hochfrequenten Nulldurchgangs von ε' , dem Realteil der DF, die mit der Position einer longitudinal-optischen (LO-) Schwingung $\tilde{\nu}_{LO}$ identifiziert werden kann.

Für eine schwach gedämpfte Schwingung gilt die Lyddane-Sachs-Teller-Relation [14], die den Bezug zwischen dem Verhältnis der Resonanzwellenzahlen der LO- und TO-Mode und dem Verhältnis der statischen und der hochfrequenten Dielektrizitätskonstante darstellt

$$\frac{(\tilde{\nu}_{LO})^2}{(\tilde{\nu}_{TO})^2} = \frac{\varepsilon_S}{\varepsilon_\infty}. \quad (2.13)$$

Diese Relation ist bei Vorhandensein von nur einer Schwingungsmoden gültig, wie es bei Siliciumcarbid der Fall ist.

Anhand der DF oder dem komplexen Brechungsindex kann man Aussagen über die im Festkörper enthaltenen Atome und Ionen und außerdem ihre Bindungsverhältnisse treffen. Dazu betrachtet man die Verläufe des Real- und Imaginärteils der DF. ε' weist zwischen den Resonanzstellen eine normale Dispersion und im Bereich der Resonanzfrequenz eine anomale Dispersion auf. ε'' ist außerhalb von Resonanzbereichen nahezu gleich Null und zeigt im Bereich der Resonanzfrequenz $\tilde{\nu}_{TO}$ ein Maximum. Die konstanten Werte des Realteils vor (ε_∞) und nach (ε_S) der Resonanzfrequenz unterscheiden sich. Die Ursache hierfür liegt in dem Beitrag der vibronischen Anregung zur Polarisierung auf der niederfrequenten Seite der Resonanzfrequenz.

In einigen Fällen wurde bei den hergestellten Proben eine breite Absorption im Spektrum der Partikel beobachtet. Die Ausdehnung dieser Bande ist zu breit, als daß sie durch angeregte Schwingungszustände hervorgerufen werden könnte. Außerdem kann die Position dieser Bande vom sichtbaren bis in den mittleren infraroten Bereich variieren. Diese Absorption wird durch kollektive Anregung freier Ladungsträger (Plasmonen) verursacht. Die freien Ladungsträger folgen in erster Näherung Bewegungsgleichung (2.3) mit $\omega_0 = 0$. Analog zu obiger Herleitung ergibt sich hier ein zusätzlicher Term, der Drude-Term

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{K}{(\omega_{TO})^2 - \omega^2 + i\gamma\omega} + \frac{K}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (2.14)$$

zur DF. Es gilt hierbei $\sqrt{K} = \omega_P$, wobei ω_P die sogenannte Plasmafrequenz ist.

In Spektren kleiner Partikel verursacht eine Absorption freier Ladungsträger (ähnlich zu einer Phononenabsorption) eine starke Oberflächenmode. Diese findet man bei Frequenzen, die kleiner als die Plasmafrequenz sind [14]. Solche Oberflächenmoden sind von Metallen bekannt, hier befinden sie sich im sichtbaren Bereich [44], dotierte Halbleiter können diese Bande jedoch auch aufweisen [45] [46].

Im Fall von SiC können Verunreinigungen diese Absorption verursachen. Eine Möglichkeit ist der Einbau von Stickstoff in das SiC-Kristallgitter [47] [48]. Daraus resultiert, durch die fünf Valenzelektronen des Stickstoffes hervorgerufen, ein Überschuß an Elektronen im Gitter. Da die Plasmafrequenz eines freien Elektronengases proportional zur Wurzel der freien Ladungsträgerdichte ist [14], kann in Abhängigkeit von der Dotierung die Position der Bande variieren. Stickstoff wird standardmäßig zur n-Dotierung von SiC verwendet [48].

2.3.2 Berechnung von Streu- und Absorptionsquerschnitten

Die Morphologie einer Pulverprobe hat entscheidende Auswirkungen auf ihr optisches Verhalten. Untersucht man dieses optische Verhalten, so müssen die Faktoren Form und Größe der Partikel berücksichtigt werden. Häufig werden die Teilchen für Modellrechnungen als Kugeln angenommen. Die Wechselwirkungen von Strahlung mit kugelförmigen Teilchen wird von der Mie-Theorie beschrieben, die zum Beispiel die Wirkungsquerschnitte der Absorption C_{abs} , der Extinktion C_{ext} und der Streuung C_{scat} liefert. Diese enthalten neben der geometrischen Fläche die Wahrchein-

lichkeit, daß ein auf ein Teilchen auftreffendes Photon gestreut und/oder absorbiert wird. Diese Faktoren sind abhängig vom Radius des Teilchens. Nimmt man einen Radius an, der viel kleiner als die Wellenlänge der Strahlung ist, so vereinfacht sich das Problem (Rayleigh-Streuung). Diese Näherung ist anwendbar, wenn folgende Voraussetzungen für den Radius r des Teilchens erfüllt sind

$$a \ll \lambda \text{ und } \left| \sqrt{\epsilon} \right| a \ll \lambda. \quad (2.15)$$

Der Absorptionsquerschnitt in Rayleigh-Näherung ist allgemein gegeben durch

$$C_{abs}(\lambda) = \frac{2\pi}{n_m \lambda} \text{Im}(\alpha). \quad (2.16)$$

n_m ist die Brechzahl des umgebenden Mediums und $\text{Im}(\alpha)$ stellt den Imaginärteil der Polarisierbarkeit des Teilchens dar.

Außer für kugelförmige Teilchen kann der Absorptionsquerschnitt in exakter Form auch für andere Kornformen berechnet werden. Dies ist aber nur für Ellipsoide und ihre Spezialfälle, z.B. Nadeln, möglich.

Für ein Ensemble aus nicht ausgerichteten, elliptischen Teilchen erhält man anstelle von Gleichung 2.16 den gemittelten Ausdruck

$$C_{abs} = \frac{2\pi}{n_m \lambda} \text{Im}\left(\frac{\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3}{3}\right). \quad (2.17)$$

Die Polarisierbarkeiten α_i ($i = 1, 2, 3$) für Polarisation der einfallenden Strahlung entlang der drei Hauptachsen sind gegeben durch

$$\alpha_i(\lambda) = V \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon_m + L_i(\epsilon - \epsilon_m)}. \quad (2.18)$$

ϵ ist die dielektrische Funktion der zu untersuchenden Probe, ϵ_m die des umgebenden Mediums und V das Volumen des Teilchens. Die Größen L_i stellen die Formfaktoren des Teilchens ($0 \leq L_i \leq 1$) bezüglich der drei Hauptachsen dar.

Daraus ergibt sich für den Absorptionsquerschnitt mit Hilfe von $\epsilon = \epsilon' + i\epsilon''$ und $k = \frac{2\pi}{n_m \lambda}$ anstelle von Gleichung 2.17

$$C_{abs} = kV \sum_{i=1}^3 \frac{\epsilon'' \epsilon_m}{(L_i \epsilon' - L_i \epsilon_m + \epsilon_m)^2 + L_i^2 \epsilon''^2}. \quad (2.19)$$

Die Formfaktoren L_1 , L_2 und L_3 der Ellipsoide bezüglich der Hauptachsen erfüllen die Bedingung $\sum_{i=1}^3 L_i = 1$. Man kann erkennen, daß nur zwei der drei Hauptachsen unabhängig sind. Die Spezialfälle kugel-, nadel- und scheibenförmiger Ellipsoide besitzen die folgenden Verteilungen der Formfaktoren

$$\begin{aligned}
\text{Kugeln:} \quad & L_i = \frac{1}{3} \\
\text{Nadeln:} \quad & L_1 = 0, L_2 = L_3 = \frac{1}{2} \\
\text{Scheiben:} \quad & L_1 = 1, L_2 = L_3 = 0.
\end{aligned}$$

Aus Gleichung (2.19) ergeben sich für die genannten Formfaktor die Beiträge des Imaginärteils der Polarisierbarkeit zu

$$\Im(\alpha_{i,L_i=0}) = V \frac{\varepsilon''}{\varepsilon_m} \quad (2.20)$$

$$\Im(\alpha_{i,L_i=1}) = V \frac{\varepsilon'' \varepsilon_m}{\varepsilon'^2 + \varepsilon''} \quad (2.21)$$

$$\Im(\alpha_{i,L_i=\frac{1}{2}}) = V \frac{4\varepsilon'' \varepsilon_m}{(\varepsilon' + \varepsilon_m)^2 + \varepsilon''^2} \quad (2.22)$$

$$\Im(\alpha_{i,L_i=\frac{1}{3}}) = V \frac{9\varepsilon'' \varepsilon_m}{(\varepsilon' + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon''^2}. \quad (2.23)$$

Der Ausdruck (2.23) ist mit $\frac{C_{abs}}{k}$ für kugelförmige Teilchen identisch.

In Gleichung (2.19) und den Gleichungen (2.20) bis (2.23) ist zu erkennen, daß für bestimmte Werte von ε' Extremwerte der Absorptionsquerschnitte erreicht werden. Die Bedingung für „Oberflächenmoden“ ist erfüllt, wenn der Nenner sehr klein wird. Daraus ergibt sich verallgemeinert für alle Formfaktoren für den Realteil der dielektrischen Funktion ε'

$$\varepsilon' = \varepsilon_m \left(1 - \frac{1}{L_i}\right) \quad (2.24)$$

um Oberflächenmoden zu erhalten. Diese Bedingung, angewandt auf die Kugel nach Gleichung (2.23), ergibt als Resonanzbedingung um eine Oberflächenmode zu erhalten

$$\varepsilon' = -2\varepsilon_m. \quad (2.25)$$

Um das Streuverhalten irregulär geformter und inhomogener Partikel theoretisch erfassen zu können, wurden in den letzten Jahren verstärkt Näherungslösungen für dieses Streuproblem entwickelt. Es gibt mindestens vier solcher numerischer Verfahren: die Effektiv-Medien-Theorie (EMT), die diskrete Dipolnäherung (DDA), die diskrete Multipolmethode (DMM) und die T-Matrix-Methode (TMM).

Eine Gegenüberstellung der ersten drei Verfahren findet sich in [17] [49]. Diese Methoden unterscheiden sich untereinander in ihrer „Herangehensweise“, um das besagte Problem der Streuung zu lösen. Bei der EMT werden Inhomogenitäten, also

Bereiche verschiedener Materialien im Partikel oder Festkörper (z.B. eine refraktäre Komponente und Vakuum) durch ein homogenes Festkörpermateriale mit effektiver dielektrischen Funktion ersetzt [50]. In der DDA wird das zu untersuchende Material in Zellen eingeteilt, wobei sich im Zentrum jeder Zelle ein Dipol befindet. Die Wechselwirkung der einzelnen Dipole untereinander und mit einem äußeren anregenden Feld bestimmt das optische Verhalten des Teilchens. Diese Methode ist für beliebige Partikelformen oder Agglomeratstrukturen „exakt“, doch sie konvergiert, insbesondere in Bereichen starker Absorption, sehr langsam (prozentualer Fehler im Vergleich zum exakten Ergebnis $\sim N^{-1/3}$, $N \sim$ Anzahl der Dipole). Die DMM ist eine Verallgemeinerung der DDA für Agglomerate aus Kugeln, die sich zwar berühren aber nicht durchdringen (sogenanntes hartes Kugelmodell) [51]. Diese Methode wird auch als erweiterte Mie-Theorie bezeichnet [52] [53]. Bei ihr wird, wie in der Lösung der Mie-Theorie für die Einzelkugel, das Streufeld jeder Kugel des Agglomerats unter Berücksichtigung der Wechselwirkung der einzelnen Kugeln untereinander und mit dem äußeren Feld in Multipolen entwickelt.

Eine etwas andere Methode ist die TMM. Sie beruht auf der Darstellung von Strahlungsfeldern durch sphärische, harmonische Funktionen. Wegen der Linearität der Maxwell-Gleichungen sind auch die Verhältnisse der Expansionskoeffizienten der Felder linear und gegeben durch zwei Matrizen. Die Lösung erhält man durch berechnen der Matrixelemente, die die Oberflächenintegrale sind und invertieren einer Matrix. Ein Vorteil dieser Methode sind die einfachen Rechnungen und die damit geringe Rechenzeit. Ein anderer Vorteil besteht darin, daß man sehr komplexe Fälle elastischer Wellen, komplexe Teilchenstrukturen und eine statistische Verteilung über die Teilchenorientierung berechnen kann. Dies macht die Methode für Berechnungen nicht kugelförmiger Partikel zugänglich. Allerdings funktioniert die TMM nicht für Teilchen, deren Form sehr stark von der einer Kugel abweicht [54].

2.3.3 Form-, Agglomerations- und Matrixeffekte

In Abbildung 2.2 ist die spektrale Lage der Oberflächenmoden für verschiedene Partikelformen an den Beispielen eines dielektrischen (links, Phononenresonanz bei ω_T) und eines metallischen (rechts, „Elektronenresonanz“ bei $\omega \rightarrow 0$) Partikelmateriale dargestellt. Die Abbildung zeigt im oberen Teil den Verlauf der DF und im unteren Teil, daß die Zahl der Absorptionsmoden der Zahl der Hauptachsen der jeweiligen Partikelform entspricht. Alle Moden liegen bei der Phononenresonanz im Bereich zwischen der LO- und TO-Mode (hier mit ω_L und ω_T bezeichnet). Bei der Plasmonenanregung treten die Resonanzen auf der hochfrequenten Seite der Plasmafrequenz ω_P auf.

Eine Kugel besitzt z.B., in Analogie zu der Anzahl ihrer Hauptachsen, nur eine Resonanz deren Wellenlängenposition durch die Bedingung $\epsilon'(\lambda) = -2\epsilon_m$ (s. Gl. (2.25), S. 15) bestimmt wird. Für Vakuum als umgebendes Medium (mit $\epsilon_m = 1$) gilt demnach $\epsilon'(\lambda) = -2$. Mit Hilfe der Resonanzbedingung (2.24) kann anhand von Abb. 2.2 auch deutlich gemacht werden, welchen Effekt eine Matrix als umgebendes Medium auf die Lage der Teilchenresonanzen hat. Eine Matrix mit $\epsilon_m > 1$ führt zu negativeren Werten von $\epsilon'(\lambda)$ in der Resonanzbedingung und damit zu kleineren Frequenzpo-

sitionen bzw. zu größeren Wellenlängen der Oberflächenmoden. Diese Verschiebung erfolgt ausschließlich zwischen den Positionen der LO- (ω_L) und TO-Mode (ω_T).

Agglomerate bestehen im allgemeinen aus verschieden orientierten, nichtsphärischen Partikeln, die zusammengelagert sind. Sie können in grober Näherung als Ensemble willkürlich orientierter Ellipsoide mit allen denkbaren Wertekombinationen von L_i (CDE, engl. continuous distribution of ellipsoids) verstanden werden. Die Absorption erstreckt sich dadurch über den gesamten Resonanzbereich, da jedes beitragende Ellipsoid seine Oberflächenresonanz aufgrund des variierenden Achsenverhältnisses und der statistischen Orientierung an einer etwas anderen Wellenlängenposition zeigt.

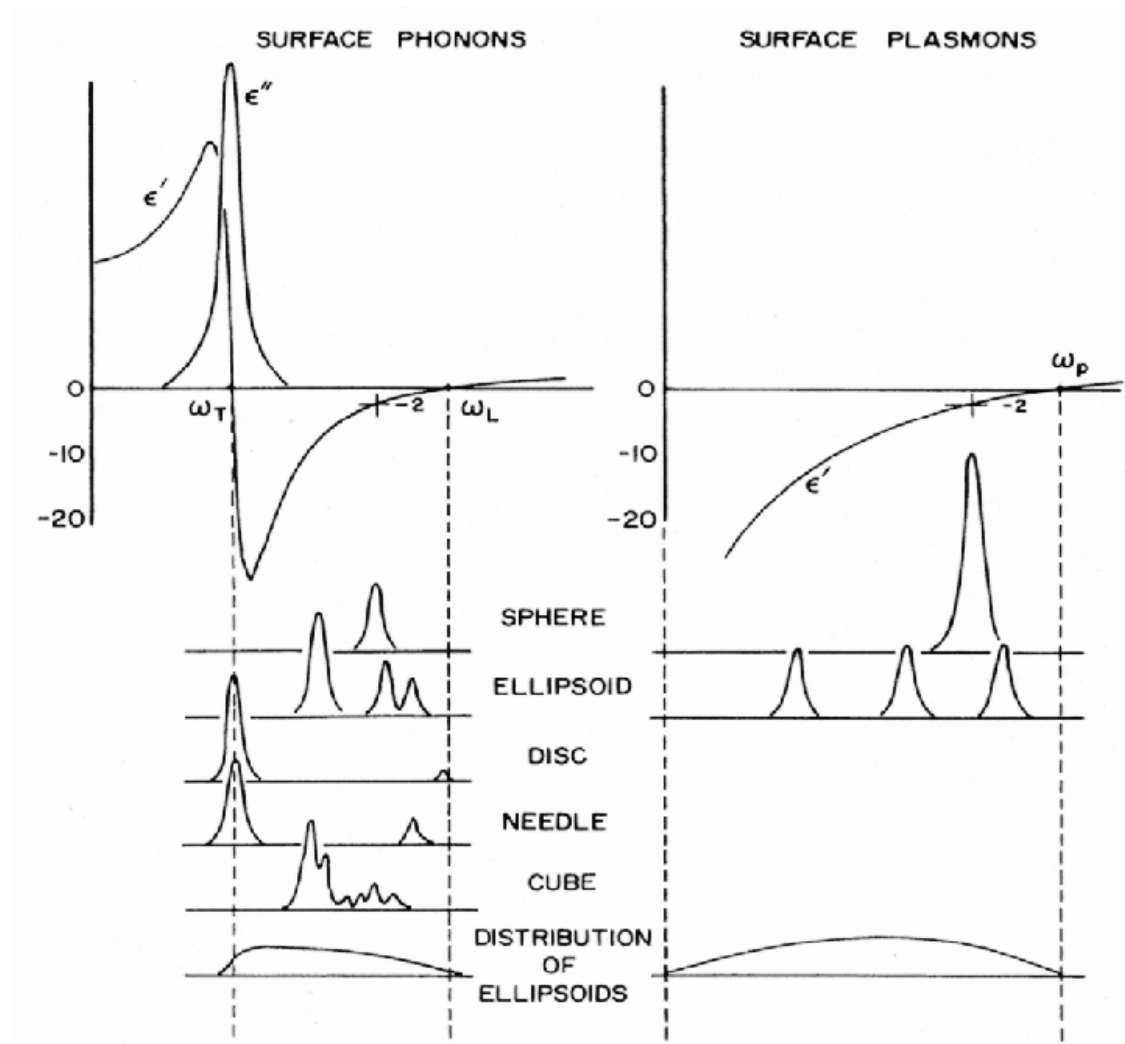


Abbildung 2.2: Oberflächenmoden in den Absorptionsspektren kleiner Teilchen in Abhängigkeit von der Partikelform und dem Verlauf der dielektrischen Funktion des Partikelmediums für dielektrische und metallische Materialien. Die Abbildung wurde aus dem Lehrbuch Bohren & Huffman (1983) [14] entnommen.

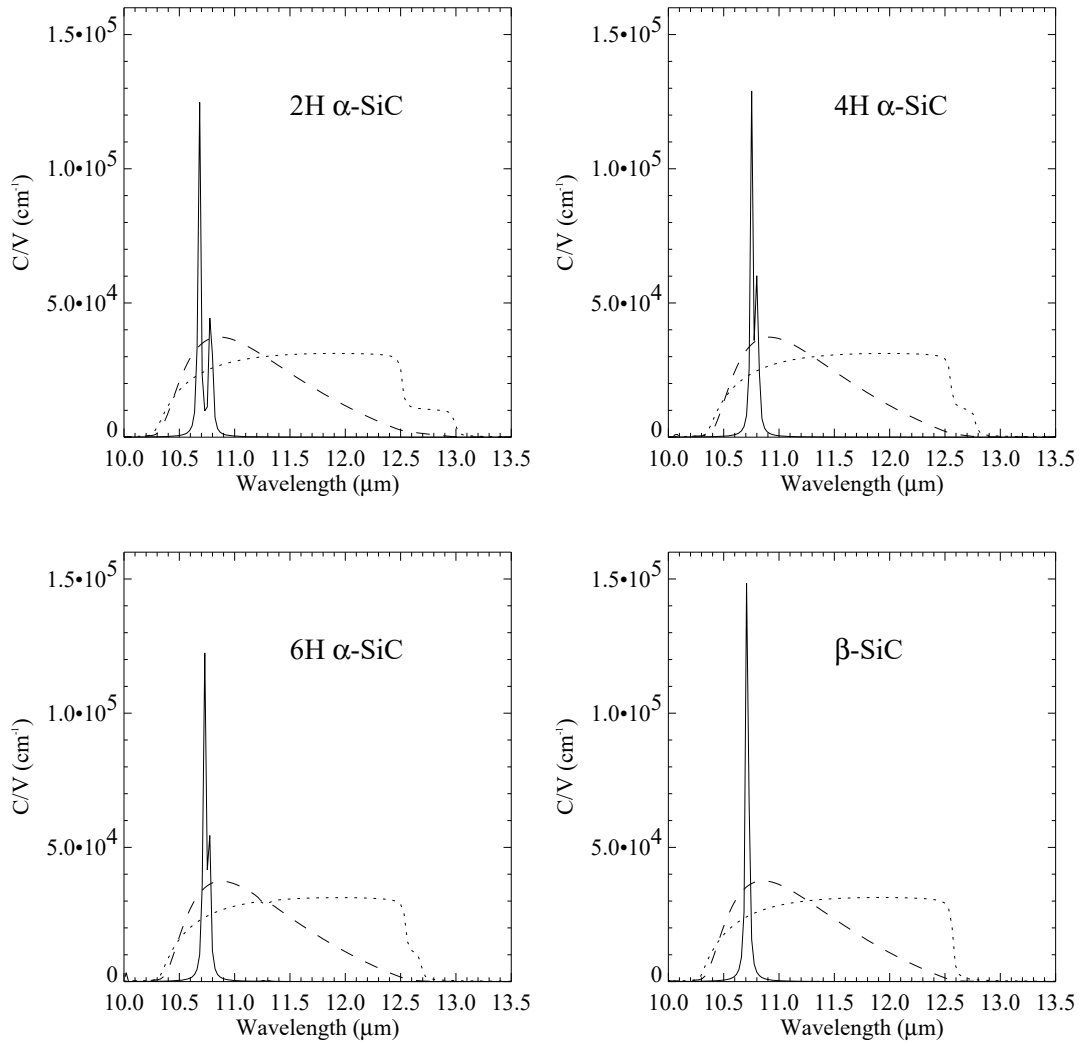


Abbildung 2.3: Berechnete Absorptionsquerschnitte pro Volumen für kleine Teilchen verschiedener SiC-Polytypen. Jeweils wurde das Spektrum für Kugeln (liniert), CDE (punktiert) und m-CDE (einer Verteilung der CDE mit dem Schwerpunkt auf Kugeln, gestrichelt) berechnet. Die Abbildung wurde aus Mutschke et al. (1999) [55] entnommen.

In Anwendung auf die SiC-Phononenresonanz ergibt sich aus diesen grundlegenden Betrachtungen, daß man für verschiedene Teilchenformen, Matrizen und Agglomerationsgrade immer unterschiedliche Bandenprofile erhalten wird, was man anhand von theoretischen Rechnungen (s. Abb. 2.3) und experimentell beobachteten Spektren (s. Abbildungen 2.4) beweisen kann.

In Abbildung 2.3 handelt es sich um theoretisch berechnete Absorptionsquerschnitte pro Einheitsvolumen $\frac{C_{abs}}{V}$ für SiC-Teilchen im Rayleigh-Limit mit verschiedener Partikelform und verschiedener Gitterstruktur. Dargestellt sind jeweils die Absorptionsquerschnitte für die Kugel, eine CDE nach Bohren & Huffman und eine CDE mit hoher Wahrscheinlichkeit für wenig elongierte Teilchen [56] (m-CDE). Wie man in der Abbildung erkennen kann, wirken sich Unterschiede in der Kornform wesentlich stärker aus als Unterschiede in der Gitterstruktur. Bei einer m-CDE kann man die Polytypen überhaupt nicht unterscheiden und bei der CDE nach Bohren & Huffman

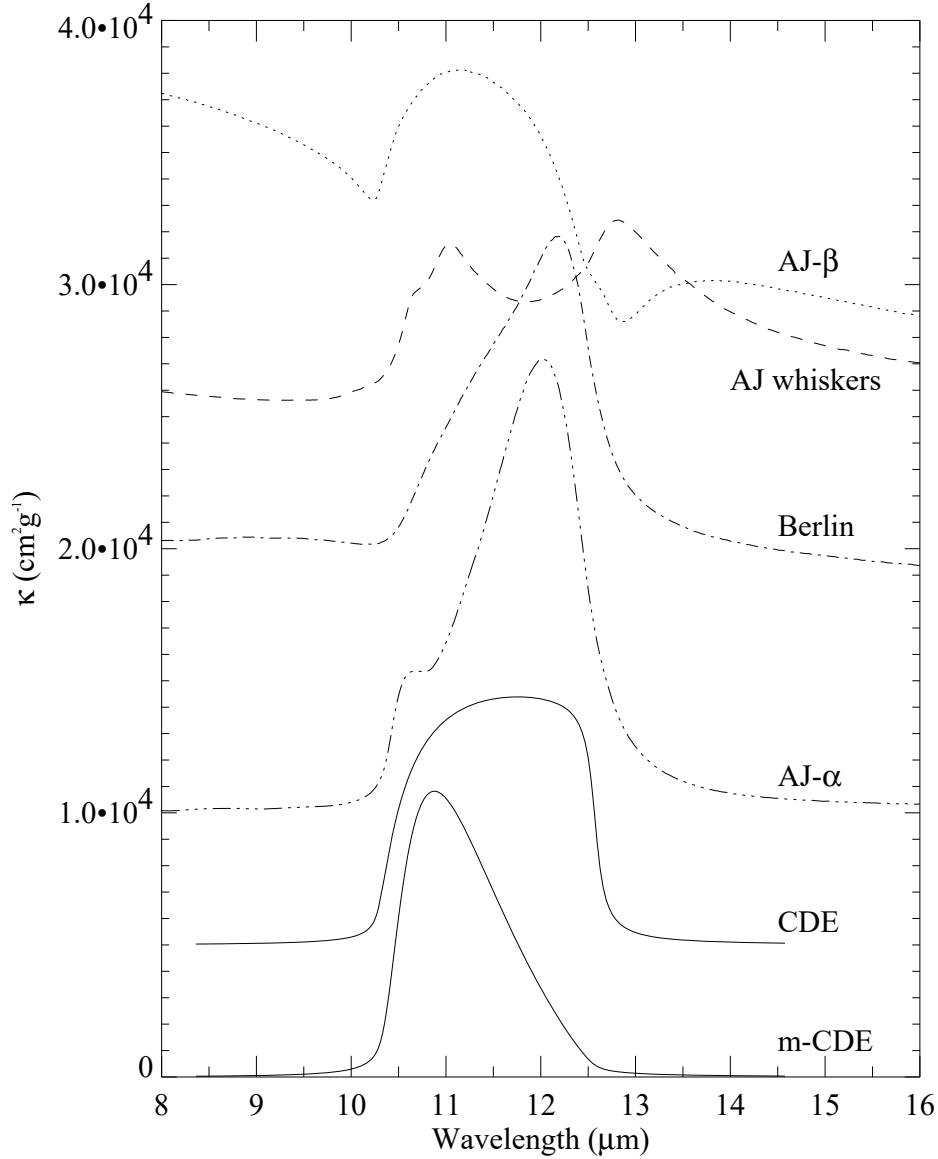


Abbildung 2.4: Vier verschiedene SiC-Proben die sich nur in ihrer Teilchenform und teilweise im Polytypen unterscheiden. Bei den beiden berechneten Absorptionsquerschnitten pro Einheitsvolumen handelt es sich um die CDE und m-CDE für den α -SiC-Polytypen. Die Abbildung wurde aus Mutschke et al. (1999) [55] entnommen.

besteht der einzige Unterschied in der Veränderung der Schulter auf der langwelligen Flanke der Absorption.

In Abbildung 2.4 sind experimentell aufgenommene Spektren verschiedener SiC-Proben und zwei berechnete $\frac{C_{abs}}{V}$ zu sehen. Wie man hier erkennen kann, unterscheiden sich die Bandenprofile in ihrer Form und der Anzahl und Lage ihrer Maxima. Matrixeffekte können ausgeschlossen werden, da es sich bei allen Proben um in KBr eingebettetes Material handelt. Ebenso können Unterschiede durch den variierenden Polytypen, wie in Abbildung 2.3 gezeigt, vernachlässigt werden. Die Variation im Bandenprofil wird daher nahezu ausschließlich durch die verschiedenen Kornformen hervorgerufen. Besonderes Augenmerk gilt hierbei der Probe „AJ-Whiskers“, deren

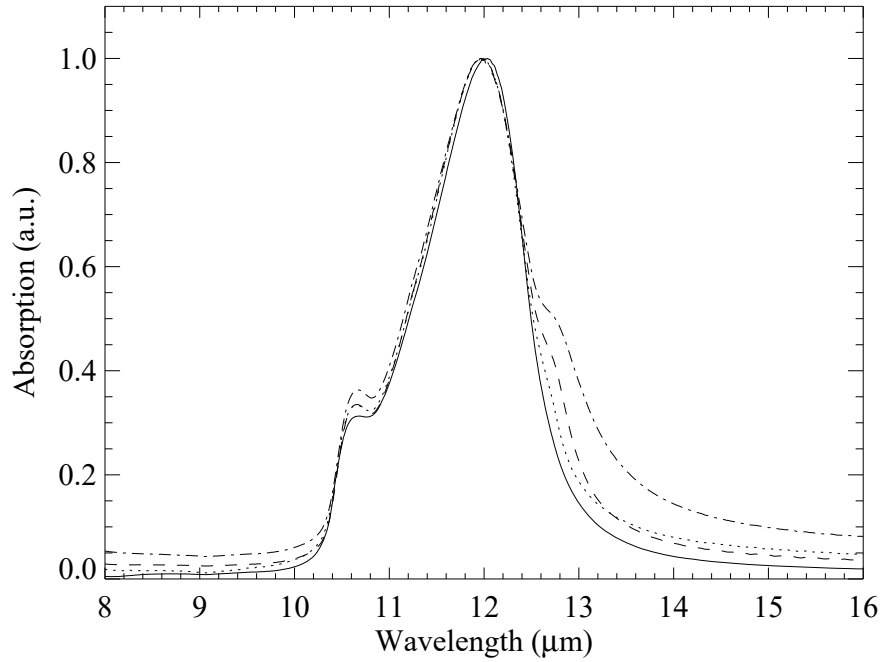


Abbildung 2.5: Verschiedene Größenfraktionen desselben Materials im Vergleich. Die jeweils gemessenen Größenfraktionen sind: $\leq 0,5 \mu\text{m}$ (liniert), $0,5 - 1 \mu\text{m}$ (punktiert), $1 - 2 \mu\text{m}$ (gestrichelt) und $\geq 2 \mu\text{m}$ (strich-punktiert). Die Abbildung wurde aus Mutschke et al. (1999) [55] entnommen.

Kornform lange Nadeln sind. Wie nach der Theorie (s. Abschnitt 2.3.2) zu erwarten, werden hier zwei Absorptionsmaxima beobachtet. Auf diese Probe wird in Abschnitt 4.1 näher eingegangen werden.

Daß auch die Teilchengröße das Bandenprofil beeinflusst, ist in Abbildung 2.5 dargestellt. Hier handelt es sich um durch Sedimentation abgetrennte Größenfraktionen derselben SiC-Probe „AJ- α “. In dieser Abbildung ist eine Schulter auf der langwelligen Flanke der Absorption zu erkennen. Nach der CDE nach Bohren & Huffman deutet sie auf elongierte Teilchen oder Agglomerate hin (vgl. mit Abb. 2.3). Wie man erkennen kann, verschwindet diese Schulter bei $\sim 12,7 \mu\text{m}$ bei kleineren Partikelfraktionen zunehmend.

2.4 Molekularstrahlen und Matrix-Isolation

Um die in Abschnitt 2.3 gezeigten Einflüsse auf das optische Verhalten der hergestellten Nanopartikel zu minimieren, wurde das Molekularstrahlverfahren angewendet. Dies ist eine in der Clusterphysik häufig angewandte experimentelle Methode zum „Einfrieren“ von Nukleationszuständen. Abbildung 2.6 stellt schematisch das Prinzip eines Molekularstrahles dar.

Ein Kühlgas wird zusammen mit den Kondensationsprodukten aus Partikelquellen (Druck p_0 , Temp. T_0 und Geschw. $v \ll M$) durch eine kleine Öffnung (Durch-

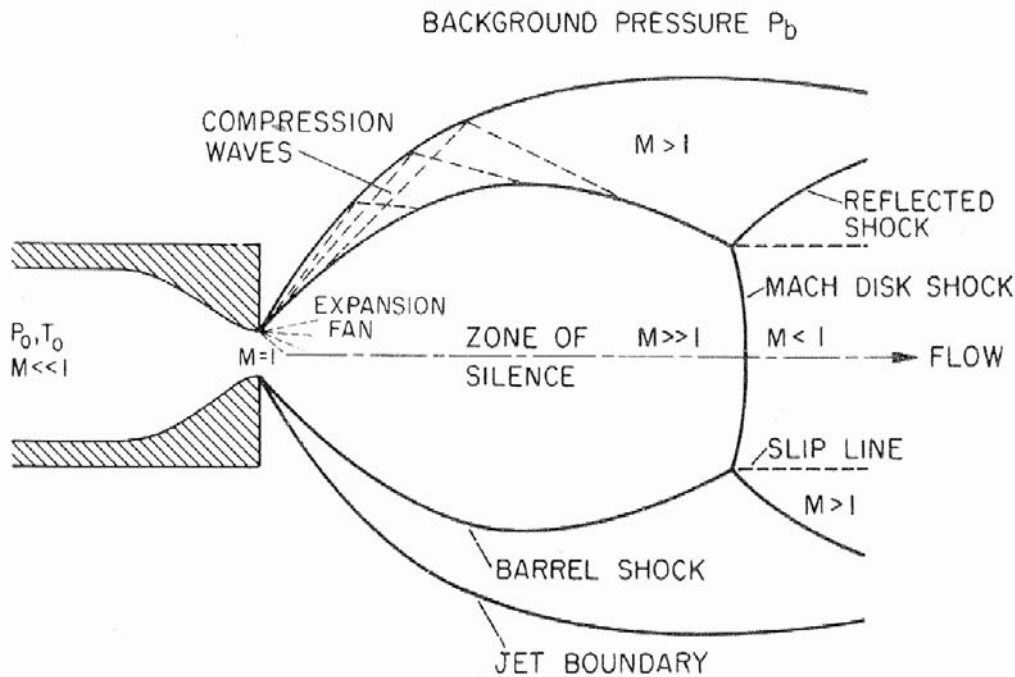


Abbildung 2.6: Schematische Darstellung der Struktur eines Freistrahles. Die Abbildung wurde aus Miller (1988) [57] entnommen.

messer $d \approx 0,2$ mm, Geschw. $v = M$) in eine Vakuumumgebung (Druck p_b) expandiert. Durch die Expansion wird die chaotische Bewegung der Moleküle und Partikel nahe der Quelle in eine geordnete Bewegung umgewandelt, wobei die Temperatur und der Druck in der Strömung drastisch absinken. Bei großem Druckabfall (hier $p_b/p_0 = 10^{-4}$) entsteht nach der Düsenexpansion eine freimolekulare Strömung. Das Gas strömt mit Schallgeschwindigkeit durch die Öffnung und erreicht im Verlauf der Expansion Überschallgeschwindigkeit ($v \gg M$) [57]. Da die entstandenen Nanoteilchen während des Düsendurchtrittes vollständig an das Gas gekoppelt sind, werden sie auf ähnliche Geschwindigkeiten wie dieses beschleunigt (bis zu ~ 1000 m/s). Bei dem Übergang in den freimolekularen Bereich der Strömung entkoppeln die Teilchen vom Gas, wodurch der Kondensations- und Agglomerationsprozeß vollständig abbricht und die Teilchen isoliert mit einer engen Geschwindigkeitsverteilung im Freistrahle vorliegen. Die Länge dieses Freistrahles ist vom Druckabfall abhängig. Der Bereich in dem freimolekulare Bedingungen herrschen wird als „Ruhezone“ (engl. zone of silence) bezeichnet. Begrenzt wird dieser Bereich durch die „Mach’sche Scheibe“. Dabei handelt es sich um einen Verdichtungsstoß mit dem Hintergrundgas, in dessen Folge das Gas und die Teilchen auf Unterschallgeschwindigkeit abgebremst werden.

Der für die Partikelanalyse wünschenswerte isolierte Zustand besteht somit nur über eine relativ kurze Wegstrecke im Anschluß an die Expansionsdüse, in der „Ruhezone“. Um sich diesen Zustand für nachfolgende Analysen zu erhalten, wurde deshalb ein speziell geformter Skimmer mit einer scharfkantigen Öffnung (Wandstärke

$\sim 1\,\mu\text{m}$) vor der Mach'schen Scheibe in den Freistrahle eingeführt, ohne dessen Strahlprofil zu stören (in der schematischen Abbildung 2.6 nicht enthalten). Der Kernbereich des freimolekularen Expansionsstrahls mit den isolierten Teilchen wird dadurch „herausgeschält“ und in die nachfolgende Analysekommer überführt. Hier bewegen sich die Moleküle und Partikel mit einer mittleren freien Weglänge, die wesentlich größer ist als die Dimensionen der Apparatur. Sie bilden einen scharf begrenzten Molekular- und Partikelstrahl in einer Hochvakuumumgebung ($p_{b_2} \leq 10^{-5}$ mbar). Die Partikelverteilung im Molekularstrahl ist dann repräsentativ für den Kondensationszustand am Expansionsort in der Quelle bzw. den Zustand beim Austreten aus der Reaktionskommer und kann durch eine Beschichtung von TEM-Netzchen oder makroskopisch durch die Beschichtung von einem Stück Papier, beides kann in den Partikelstrahl eingebracht werden, nachgewiesen werden. Dieses Verfahren ist die Voraussetzung für die nachfolgende quasi-in-situ Analyse der Matrix-Isolationsspektroskopie [58].

Die Matrix-Isolation ermöglicht die Isolation und das Speichern von kurzlebigen Zuständen, z. B. instabilen reaktiven Ionen und Radikalen oder isolierten Nanopartikeln, in einer inerten Edelgas-Matrix [59]. Dadurch können die physikalischen Eigenschaften dieser kurzlebigen Produkte mit verschiedenen Methoden untersucht werden. Als Analysemethoden kommen hauptsächlich optische Verfahren, in diesem Experiment die IR-Spektroskopie, zum Einsatz. Durch die Fixierung in der Edelgas-Eismatrix können isolierte Partikel nicht weiter agglomerieren. Diese Methode wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf Si/C/N-Festkörperpartikel verschiedener Zusammensetzung mit Durchmessern im Nanometerbereich angewendet.

Bei der Matrix-Isolationsspektroskopie werden vorzugsweise die Edelgase Xenon, Krypton, Argon oder Neon verwendet. Die gefrorenen Edelgasschichten zeigen keine resonante Wechselwirkung mit elektromagnetischer Strahlung und eignen sich daher als Matrix für das einzubettende Material. Sie unterscheiden sich jedoch untereinander in der Größe ihrer Matrix-Effekte, verursacht durch die Abweichung ihrer reellen dielektrischen Konstanten vom Wert für Vakuum ($\epsilon_m \geq 1$, d.h. $\neq \epsilon_{\text{Vakuum}}$). Durch diese Abweichung wird das Bandenprofil gestört und es kommt, wie in Abschnitt 2.3.3 gezeigt, zu Veränderungen der Lage der Oberflächenmode der Partikel. Die dielektrischen Konstanten und verschiedene andere physikalische Eigenschaften der Edelgase sind nach Schulze & Kolb (1974) [60] in Tabelle 2.2 wiedergegeben.

Tabelle 2.2: Charakteristische Größen verschiedener Edelgasmatrizen nach Schulze & Kolb (1974) [60].

	Xenon	Krypton	Argon	Neon
Atomdurchmesser d [Å]	2,16	1,76	1,42	0,76
Polarisierbarkeit $10^{40} \cdot \alpha$ [Cm ² V ⁻¹]	4,46	2,76	1,81	0,44
charakt. Temperatur T_{ch} [K]	40 ± 2	29 ± 2	$18 \pm 1,5$	$5 \pm 1,5$
Dampfdruck $p_s = 10^{-3}$ Torr bei T [K]	74	52	39	11
diel. Konstante ϵ_m	2,22	1,90	1,66	1,23

Außerdem weisen die Matrizen Unterschiede in ihrer optischen Güte auf. Durch die

verschiedenen Festpunkte werden Kristallgitter unterschiedlicher Qualität erzeugt, was Auswirkungen auf die Streuung der Matrix hat. Wie man in Tabelle 2.2 sehen kann, nehmen die Atomgröße, die Polarisierbarkeit und somit auch die Stärke der van-der-Waals-Wechselwirkung bei der Kristallisation von Xenon über Krypton und Argon nach Neon hin ab. Da die unpolaren, rotationssymmetrischen Edelgasatome bei der Kristallisation nur durch van-der-Waals-Kräfte gebunden werden, ergibt sich daraus auch der Verlauf der Sublimationstemperatur.

Daraus folgt, daß Neon das am schwächsten gebundene Kristallgitter besitzt und somit die geringsten Spannungen durch Gitterfehler in seinen Matrizen aufweist, was letztendlich eine höhere optische Güte bedeutet. Die Hauptursachen, welche zu Gitterverspannungen und zu verminderten optischen Matrixqualitäten führen, sind eine zu hohe und inhomogene Aufdampfrate und der Grad der Verunreinigung der Matrix durch Atome und Moleküle des Restgases [58]. Da für diese Arbeit ein Kühlsystem mit einer Endtemperatur von ~ 6 K zur Verfügung stand, konnten sämtliche Matrixgase verwendet werden. Wie sich allerdings später herausstellen sollte war der Energieübertrag beim Auftreffen der Partikel auf die Matrix so hoch, daß Neon, im Gegensatz zu Argon, verdampft wurde. Aus diesem Grund wurde hauptsächlich Argon als Matrixgas verwendet. Die Streuverluste durch eine qualitativ schlechte Matrix sind insbesondere dann von Bedeutung, wenn spektroskopische Untersuchungen im sichtbaren und ultravioletten Wellenlängenbereich durchgeführt werden sollen, also die Größe der Störung (z. B. Gitterdefekte) dieselbe Dimension besitzt wie die Wellenlänge. Im infraroten Spektralbereich zeigt diese Streuung der Matrizen weniger gravierenden Einfluß.

Allerdings kann es hier, aufgrund der geforderten Verdünnung von etwa 1:500 um die eingefrorenen Teilchen als isoliert betrachten zu können, durch die entstehende Schichtdicke und bei optisch sehr guten Matrizen durch Mehrfachreflexionen innerhalb der Schicht zu Interferenzen kommen, die das Spektrum nachhaltig beeinflussen. Für SiC beträgt die Mindestmasse etwa $3 \mu\text{g}$, wobei $10 \mu\text{g}$ wünschenswert wären, um eine deutlich vom Rauschen zu unterscheidende Bande zu erhalten. Eine Masse von $10 \mu\text{g}$ entspricht einer Schichtdicke von 60 nm, weshalb man etwa $30 \mu\text{m}$ Matrixgasschichtdicke benötigt, um die Teilchen als isoliert zu betrachten. Diese Schichtdicke liegt genau im Bereich der IR-Wellenlängen, weshalb mit starken Interferenzen zu rechnen ist. Während der Mehrfachreflexionen kommt es zu konstruktiver und destruktiver Interferenz. Strahlung deren Wellenlänge ein ganzzahliges Vielfaches der doppelten optischen Schichtdicke ($n \cdot D$) ist interferiert, so daß die Reflexion und Transmission der reinen Matrixschicht entspricht. Bei den ungeradzahligem Vielfachen erhält man für eine niedrigbrechende Schicht wie die Argon-Matrix auf einem hochbrechenden Substrat, hier KBr, eine Entspiegelung. Dadurch entsteht ein Maximum in Transmission oder ein Minimum in Reflexion. Die Amplitude der Interferenz hängt von der Brechzahl der Schicht ab, während die Lage der Extrema durch das Produkt $n \cdot D$ bestimmt wird. Die Interferenzen wurden mit einem Programm nachträglich herausgerechnet (s. Abschnitt 4.3). Letztendlich konnten Ar-Schichten mit einer IR-Transparenz $\geq 90\%$ bis zu Schichtdicken von $\sim 100 \mu\text{m}$ erreicht werden.

2.5 SiC und dessen astrophysikalische Relevanz

Bei den beiden Hauptbestandteilen des Sternenstaubes handelt es sich um Silikate und amorphen Kohlenstoff. Die Spektralklasse eines Sternes (M oder C) wird durch die vom Stern im Laufe seiner Entwicklung produzierten Elemente und der entsprechenden zirkumstellaren Hülle bestimmt. In diesem Zusammenhang spielt das Kohlenstoffmonoxid-Molekül (CO) eine entscheidende Rolle. Ist das Verhältnis $O/C \leq 1$, so handelt es sich um einen Stern der Klasse C. Aller vorliegender Sauerstoff wird als CO gebunden, während der restliche Kohlenstoff für die Bildung von Verbindungen zur Verfügung steht. Ist das Verhältnis $O/C \geq 1$, so erhält er die Bezeichnung M-Stern und es steht nur Sauerstoff und kein Kohlenstoff als Staubbildner zur Verfügung. Aus diesem Verhältnis ergibt sich demzufolge auch die Art der Substanzen, die in der zirkumstellaren Hülle kondensieren werden. Bei kohlenstoffreichen Sternen werden die Sternwinde in späten Entwicklungsstadien, wie AGB- oder Post-AGB-Sterne, in erster Linie amorphe Kohlenstoffteilchen aber auch organische Verbindungen wie Acetylen oder daraus entstandene PAH's (polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe), Carbide, Sulfide und Nitride [61] [62] [63] in die Hülle eintragen. Daß Verbindungen wie Sulfide und Nitride normalerweise in sauerstoffreichen zirkumstellaren nicht vorkommen ist darin begründet, daß Schwefel und molekularer Stickstoff ebenso oxidiert werden wie Kohlenstoff. Deshalb sind Oxide und Silikate [64] [65] [66] [67] [68] [69] [70] die vorherrschenden Verbindungen in sauerstoffreichen Hüllen.

Es existieren aber auch Ausnahmen von dieser Regel. Sogenannte S-Sterne zeigen beide Arten von Verbindungen [71] [72] und sogar bei den C-Sternen existieren Ausnahmefälle, in denen Emissionsbanden der Silikate nachgewiesen worden sind [73] [74] [75] [76]. In einigen dieser Fälle handelt es sich um J-Sterne (^{13}C -reiche Sterne) [77]. Auch in Sternen vom Spektraltyp M sind Carbidbanden gefunden worden und andere sogenannte „Unidentified IR Bands“ (UIB's) [78] [79] [80]. Im ersten Fall sind die beobachteten Silikatbanden möglicherweise die Überreste einer zirkumstellaren Hülle dieses Sternes, der eigentlich ein Stern des Spektraltyps M war. Als Folge von C-Ausstößen durch thermisches Pulsieren reicherte sich seine Photosphäre mit Kohlenstoff an [81]. Im zweiten Fall könnte die UV-Strahlung das CO-Molekül gespalten haben, wodurch eine Quelle von Kohlenstoff in der eigentlich sauerstoffreichen Umgebung entstand [80].

Kohlenstoffreicher Sternenstaub kann noch einmal in zwei Arten unterteilt werden, zum einen in Staub von Sternen, die eine wasserstoffreiche Hülle aufweisen und zum anderen in Staub, der von Sternen mit wasserstoffarmer Hülle stammt, erstere bezeichnet man auch als Sterne mit reduzierender Umgebung. Der wichtigste Sterntyp mit wasserstoffarmer Umgebung sind die Wolf-Rayet-Sterne (Spektraltyp WC) [82]. Während in den Hüllen wasserstoffreicher Sterne SiC beobachtet wird, findet man keine Anzeichen für SiC in Hüllen um wasserstoffarme Sterne, hier entsteht hauptsächlich reiner Kohlenstoff in seiner amorphen Form [83]. Das Fehlen von Wasserstoff zur Bildung von Kohlenwasserstoffen ist auch der Grund, weshalb SiC nicht produziert wird [84]. Betrachtet man die Synthesemechanismen mit denen in Laboratorien SiC kondensiert wird, so haben die verschiedenen Methoden eines

gemeinsam: Alle benötigen die Anwesenheit von Kohlenwasserstoffen, also u.a. Wasserstoff, für die Synthese zur Erzeugung von Radikalen, die mit den verschiedenen Si-Quellen reagieren können [84]. In Sternen mit wasserstoffreicher Umgebung werden hauptsächlich Kohlenwasserstoffe produziert [2]. Diese können dann mit einer Si-Quelle (z.B. Silan) zu SiC synthetisieren. Viele C-reiche Sterne zeigen eine starke, breite Emissionsbande zwischen 10 und 13 μm die SiC-Teilchen zugeordnet wird, wobei die Intensität dieser Bande in Beziehung zu der Masseverlustrate des Sternes steht [79].

Bis heute gibt es keinen spektroskopischen Nachweis für SiC-Teilchen im ISM. Diese Tatsache ist bisher unverstanden. Mögliche Lösungen bieten die Annahmen von Kern-Mantel-Teilchen bzw. inhomogenen oder sehr großen Partikeln [56] [85] [86].

Der direkte Beweis für das Vorkommen von SiC-Partikeln in der Umgebung kohlenstoffreicher Sterne wurde 1987 durch Bernatowicz et al. erbracht [87]. Er wies eine Anzahl von SiC-Körnchen in einem primitiven Meteoriten (sog. kohligen Chondriten) nach, die eine Isotopenverteilung aufwiesen, die von derjenigen des Sonnensystems abwich. Daraus wird gefolgert, daß die extrahierten SiC-Teilchen nicht erst bei der Entstehung des Sonnensystems aus dem Sonnennebel auskondensierten, sondern präsolaren Ursprungs sein müssen. Bisher ist allen gefundenen SiC-Teilchen aus Meteoriten ein präsolarer Ursprung nachgewiesen worden. Die Teilchen besitzen die Isotopenverteilung ihres Entstehungsmilieus, weshalb man erkennen kann durch welchen Syntheseprozess sie erzeugt wurden und damit aus welcher Art Quelle sie stammen.

Eine Sorte von gefundenen SiC-Teilchen stammt von Kohlenstoffsternen, die sogenannten „mainstream grains“. Diese machen etwa 94 % der insgesamt gefundenen Teilchen aus [88]. Ihre Isotopenverteilung ist kennzeichnend für die Entstehung durch den s-Prozess (slow neutron capture process), woraus man folgert, daß diese Teilchen in thermisch pulsierenden, massearmen AGB-Sternen (engl. asymptotic giant branch, Rote Riesensterne) erzeugt werden [89], die damit die größte Quelle für SiC darstellen. SiC-Teilchen mit anderer Isotopenverteilung sind solche vom Typ „A“, „B“, „X“, „Y“ und „Z“ [90]. Teilchen vom Typ A oder B sind mit 3-4 % vertreten [88]. Nach ihrer Isotopenverteilung werden Kohlenstoffsterne mit dem Spektraltyp J [89] und CH-Sterne [91] [92] als ihre Quelle angenommen. X-Teilchen, die zu etwa 1 % gefunden wurden [88], stammen aus Supernovae [93]. Ebenso wie die X-Teilchen machen Teilchen vom Typ Y etwa 1 % des gesamten SiC aus [88]. Sie und Teilchen, die dem Typ Z zugeordnet werden, diese sind noch seltener als X- oder Y-Teilchen [88], stammen aus wenig metallischen, massearmen AGB-Sternen [90] und einige der Teilchen vom Typ Z aus Novae [94]. Die meisten aus Meteoriten isolierten SiC-Teilchen weisen Äquivalentdurchmesser von 0,3 bis 3 μm auf, können aber auch noch größer sein [95].

Auch auf dem Mond wurden SiC-Proben gefunden, die als kosmischer Staub eingestuft wurden. An der Stelle des Apollo-12-Landeplatzes wurden zwei blaue SiC-Kristalle, neben anderen Mineralien, als Fragmente von größeren Feldspat-Kristallen gefunden. Auch in den Proben der Landeplätze von Apollo-15, -16 und -17 wurden kleine hellblaue α -SiC-Kristallite entdeckt [21].

Weiterführende Betrachtungen der astrophysikalischen SiC-Problematik, insbesondere die Diskrepanz zwischen IR-Spektroskopie und dem aus meteoritischen Teilchen bestimmten Polytypen betreffend, werden im Rahmen der Diskussion in Kapitel 5 geführt.

2.6 Analyse von SiC

Um die Herstellungsmethode zu optimieren und die Zusammenhänge zwischen optischem Verhalten und den Einflüssen der Morphologie und der inneren Struktur zu verstehen, muß die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von den eingestellten Reaktions- bzw. Kondensationsbedingungen untersucht werden. Dies erfordert den Einsatz vielfältiger Analysemethoden, die nachfolgend hinsichtlich ihrer analytischen Bedeutung kurz erläutert werden.

2.6.1 Kristallstruktur

Die wohl einfachste Möglichkeit, den kristallographischen Polytypen einer reinen Substanz festzustellen, ist die Analyse mittels Röntgendiffraktometrie. Hier handelt es sich um die Reflexion von Röntgenstrahlung an Netzebenen nach der Bragg'schen Reflexionsbedingung

$$2d\sin\theta = n\lambda, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.26)$$

d ist der Netzebenenabstand, θ der Winkel zwischen der Netzebene und der einfallenden Röntgenstrahlung, n die Ordnung der Interferenz (im allgemeinen erster Ordnung) und λ die Frequenz der Röntgenstrahlung (meist, wie auch in in den hier angewandten Analysen, Cu-K $_{\alpha}$ -Strahlung mit der Wellenlänge $\lambda = 0,15418$ nm).

Gemessen wurde mit einem Gerät der Fa. Rich. Seifert & Co, Freiburger Präzisionsmechanik GmbH, vom Typ XRD 7. Die theoretischen Werte der Netzebenenabstände sind für kubisches (3C) und die wichtigste Form des hexagonalen (6H) SiC in Tabelle 2.3 zu finden.

Mittels Transmissions-Elektronenmikroskopie (TEM) wurde sowohl die Morphologie als auch die innere Struktur der Partikel untersucht, die aus dem Molekularstrahl entnommen wurden bzw. zum Filterrückstand gehören. Zur Analyse der Teilchenformen und Agglomeratstrukturen war es notwendig, die Partikel aus dem Strahl auf TEM-Netzen abzuscheiden. Dabei wurde je nach Anwendung ein geschlossener oder löchriger Kohlenstoff-Film verwendet. Der geschlossene Film eignet sich zur Bestimmung der Verteilung der Partikel im Strahl und zum Erkennen des Isolationsgrades der Partikel, während sich der Kohle-Loch-Film dazu eignet, die Kristallstruktur und die Elementarzusammensetzung der Teilchen im hochauflösenden TEM (HRTEM) zu untersuchen. Um einen bestmöglichen Kontrast bei ausreichender Auflösung in der Elektronenmikroskopie dieser Proben zu erhalten, wurden verschiedene Mikroskope eingesetzt. Für die Untersuchung der Partikelmorphologie und

Tabelle 2.3: Reflexe der kubischen und dem bedeutensten Anteil der hexagonalen kristallinen Modifikation des SiC, 3C und 6H. Reflexe mit Intensitäten kleiner 10% sind nicht berücksichtigt. Die Intensitäten sind auf den größten Reflex mit 100% normiert.

Modifikation	d (Å)	Intensität	h k l
3C	2,51	100,0	1 1 1
	2,17	17,4	2 0 0
	1,54	35,3	2 2 0
	1,31	23,6	3 1 1
	1,26	11,4	2 2 2
	1,09	19,3	4 0 0
	1,00	47,9	3 3 1
	0,97	23,7	4 2 0
	0,89	82,1	4 2 2
6H	2,62	40,7	1 0 1
	2,51	100,0	0 0 6
	2,51	100,0	1 0 2
	2,35	42,3	1 0 3
	2,18	16,7	1 0 4
	1,54	40,2	1 0 8
	1,54	40,2	1 1 0
	1,42	14,4	1 0 9
	1,31	29,1	1 1 6
	1,31	29,1	2 0 2

des Strahlquerschnittes in der Kammer wurde ein TEM (Modell EM 902 A der Fa. Zeiss) mit geringer Beschleunigungsspannung (80 kV) benutzt. Bei hinreichend kleiner Beschleunigungsspannung reicht die Energie der Elektronen nicht aus, die Partikel und den Auflagefilm ungehindert zu durchstrahlen, wodurch ein kontrastreiches Bild der Probe entsteht. Andererseits verringert sich mit abnehmender Beschleunigungsspannung bzw. Elektronenenergie das Auflösungsvermögen des Mikroskops, so daß ein Kompromiß zwischen Auflösung und Kontrast gefunden werden mußte. Das oben genannte Mikroskop besitzt bei gutem Kontrast eine Auflösung von ~ 1 nm, was für die morphologischen Analysen ausreichend ist. Probleme bei diesen Untersuchungen ergaben sich hauptsächlich durch Inhomogenitäten und die feinkörnige Struktur der bis zu 60 nm dicken Kohlenstoff-Filme.

Für die Untersuchung der inneren Struktur der Partikel wurden zwei verschiedene hochauflösende Elektronenmikroskope (Modell CM 200 FEG der Fa. Philips und GEM 3010 der Fa. Jeol) benutzt. Bei dieser hochauflösenden Mikroskopie wird mit Beschleunigungsspannungen zwischen 30000 und 600000 kV gearbeitet. Dadurch können insbesondere periodische Strukturen auf atomarer Größenskala aufgelöst werden. Die verwendeten Mikroskope besitzen in diesem Modus eine Auflösung im Bereich von 0,2 nm. Um den Kontrast zu erhöhen, wird bei der Phasenkontrastmikroskopie meistens im Unterfokus oder Scherzer-Fokus gearbeitet, wodurch die

Strukturen mit negativem Phasenkontrast etwas verbreitert und somit vom hellen Hintergrund deutlicher abgegrenzt werden. Bei dieser Art der Mikroskopie kann man die einzelnen Netzebenen der kristallinen Partikel erkennen. Um atomare, periodische Strukturen in den Partikeln auflösen zu können, ist es natürlich notwendig, die Partikel ohne Auflagefilm zu mikroskopieren. Deshalb wurden die Strahlpartikel für die HRTEM-Analysen auf Kohle-Loch-Filmen abgeschieden, wodurch, bei ausreichend dichter Belegung, „überhängende“ Agglomeratstrukturen erzeugt werden können.

Außerdem hat man weitere analytische Möglichkeiten mit der HRTEM. Neben der Analyse anhand der aufgenommenen Bilder kann man die Elementarzusammensetzung eines ausgewählten Bereiches mit wenigen Teilchen bis hin zu ganzen Agglomeraten mittels der energiedispersiven Röntgenstreuung (EDX) und Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (EELS) bestimmen. Diese Methoden werden ihrer Anwendung entsprechend im Abschnitt 2.6.3 genauer erläutert. Weiter steht die Methode der Elektronenbeugung zur Analyse der Kristallstruktur zur Verfügung. Bei der Elektronenbeugung handelt es sich genau wie bei der Röntgenbeugung um eine Methode zur Bestimmung des Kristallgitters der Partikel bzw. des Abstandes der beobachteten, linear-parallelen Strukturen (Netzebenen). In Abhängigkeit von den beobachteten Netzebenenabständen erhält man Beugungsringe in definiertem Abstand um den Primärstrahl. Bei ausgerichteten Kristallen erhält man Beugungsmuster, die nur Punktreflexionen enthalten. Die Ringe des ungeordneten Pulvers entstehen durch die Überlagerung dieser Punkte in verschiedenen Ausrichtungen. Mit den Informationen der Kameralänge (l), der de-Broglie-Wellenlänge (λ), und dem relativen Abstand des Beugungsringes vom Primärstrahl (r), bestimmt durch die Gesamtbildlänge der CCD-Kamera (l_{CCD}) und die Ordnung (n), erhält man nach Gleichung

$$l_{CCD} dr = n \lambda l, \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.27)$$

den Netzebenenabstand (d).

2.6.2 Spektroskopische Methoden

Die IR-Spektroskopie ist eine wichtige Analysemethode zur Untersuchung von SiC-Nanopartikeln, da sie im Bereich des MIR zwischen 920 und 700 cm^{-1} eine starke Absorptionsbande aufweisen.

Der Bereich der Infrarot-Strahlung erstreckt sich auf die Wellenzahlen zwischen etwa 12500 bis 10 cm^{-1} . Diesen Bereiches teilt man oft in nahes ($12500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$), mittleres ($4000 - 200 \text{ cm}^{-1}$) und fernes ($200 - 10 \text{ cm}^{-1}$) IR ein. Bei der Infrarot-Spektroskopie werden Bindungen zwischen Atomen zur Schwingung angeregt. In Abhängigkeit der Bindungslänge und der an der Schwingung beteiligten Massen wird eine spezifische Energie benötigt um diese Bindung anzuregen. Eine resonante Wechselwirkung der Bindung mit der Infrarotstrahlung nennt man Phononenbande.

In der Tabelle 2.4 sind die theoretischen und experimentell ermittelten Werte für

die Resonanzfrequenz der Phononenbande und die dielektrische Konstante auf der hochfrequenten Seite der Phononenbande für die gängigsten SiC-Polytypen zu finden (s. Abschnitt 2.3). E_{1T} und E_{1L} sind die Frequenzen der TO- und LO-Mode parallel zur SiC-Netzebene, A_{1T} und A_{1L} sind diejenigen parallel zu den Achsen.

Tabelle 2.4: Theoretisch und experimentell ermittelte Phononenresonanzen für SiC in Abhängigkeit vom der kristallinen Struktur. Diese Tabelle wurde aus Mutschke et al. (1999) [55] entnommen.

Polytyp	h(%)		E_{1T}	A_{1T}	E_{1L}	A_{1L}	$\varepsilon_{\infty\perp}$	$\varepsilon_{\infty\parallel}$
3C	0	(exp., Ø)	795.9		972.3		6.49	
		(theor.)	795.7		979.0		6.54	
6H	33	(exp., Ø)	797.0	788.1	969.9	965.3	6.56	6.72
		(theor.)	797.0	787.2	978.0	974.5	6.58	6.79
15R	40	(exp., Ø)	797.5			965.0	6.53	6.70
4H	50	(exp., Ø)	796.6	783.6	968.7	964.2	6.56	6.78
		(theor.)	797.6	783.0	977.5	972.3	6.55	6.76
2H	100	(exp.)	799.1	769.8	974.5	968.4	6.51	6.84
		(theor.)	799.5	770.3	975.9	965.6	6.51	6.87

Aufgenommen wurden die Spektren mit einem Fouriertransform-Infrarot-Spektrometer IFS 113 v der Fa. Bruker, das (wie in Kapitel 3 zu sehen sein wird) an die Matrix-Isolationsapparatur gekoppelt wurde, um quasi-in-situ-Spektroskopie an den erzeugten Teilchen in der Edelgas-Matrix durchzuführen, ohne daß sie der Apparatur entnommen werden mußten. Die meisten Messungen wurden auf den Bereich 5000 bis 400 cm^{-1} beschränkt, da die Phononenabsorptionen von SiC und evtl. vorhandenen Verunreinigungen in diesem Bereich liegen. In Fällen von Proben mit Stickstoffgehalt wurden auch Spektren bei Wellenzahlen kleiner 400 cm^{-1} aufgenommen, um in diesem Bereich das eventuelle Auftreten von Si_3N_4 -Banden nachzuweisen.

Um die „kommerziellen“ Proben im infraroten Spektralbereich messen zu können, wurde das Material in einem Mischungsverhältnis der Massen von 1:500 oder 1:1000 in KBr-Tabletten gepreßt, die anschließend in Transmission spektroskopiert wurden. Der Nachteil dieser Methode besteht darin, daß bei der Überführung der Probe in einen KBr-Preßling, die meist verwendete Probenform für IR-Messungen, die Teilchensplitter erneut agglomerieren und somit nicht mehr als isoliert betrachtet werden können.

Bei der UV/VIS-Spektroskopie werden hauptsächlich Elektronen angeregt. Bei dem verwendeten Gerät handelt es sich um ein Zweistrahl-UV/VIS/NIR-Spektrometer, Lambda 19, der Fa. Perkin Elmer. Das UV/VIS-Spektrum der Proben wurde benötigt, um die Bande der freien Ladungsträger vollständig zu messen bzw. nachzuweisen, daß diese Bande nicht vorhanden ist. Zu diesem Zweck wurden die Spektren im Bereich von 200 bis 2500 nm gemessen. Dadurch erhält man eine Überlappung des IR- mit dem UV/VIS-Spektrum zwischen 2000 und 2500 nm (5000 und 4000 cm^{-1}).

Das Raman-Spektrum ist, ebenso wie das IR-Spektrum, ein Rotations- und Schwingungsspektrum. Die Rotation entfällt bei kristallinen Festkörpern. Der Wellenzahlenbereich der Ramanverschiebung liegt bei 0 bis etwa 4000 cm^{-1} . Die Proben wur-

den im Bereich zwischen 200 und 2000 cm^{-1} Ramanverschiebung gemessen. Tritt die Substanz mit der Strahlung in Wechselwirkung, so zeigt das an ihr gestreute Licht, nach spektraler Zerlegung, nicht nur die elastisch gestreute Rayleigh-Linie, sondern auch Linien auf der höherfrequenten (anti-Stokes) und der niederfrequenten (Stokes) Seite der als Null definierten Frequenz der Rayleigh-Linie. Diesen Vorgang bezeichnet man als inelastische Streuung.

Die Raman-Spektroskopie bildet eine ideale Ergänzung zur IR-Spektroskopie, da teilweise Schwingungen aktiv sind, die in der IR-Spektroskopie inaktiv sind. Für die Aktivität einer Schwingung im Raman-Spektrum muß sich die Polarisierbarkeit des Moleküls im Bereich des Gleichgewichtsabstandes ändern. Für Siliciumcarbid ist die einzige Normalschwingung sowohl Raman- als auch IR-aktiv. Kohlenstoff, der in den Proben als Nebenprodukt vorkommen kann, erzeugt im IR-Spektrum einen kontinuierlichen Untergrund, während er im Raman-Spektrum Banden aufweist und dadurch zu identifizieren ist. Für diese Messungen wurde ein Gerät der Fa. Dilor, das Labram II, verwendet.

2.6.3 Elementaranalytik

Eine schon genannte Möglichkeit im Rahmen der HRTEM-Analyse ist die energiedispersive Röntgenstreuung (EDX). Leider ist ihre Empfindlichkeit von der Masse des zu detektierenden Atoms abhängig und für kleine Massen nicht gut geeignet. Die Bestimmung von leichten Elementen ist nicht möglich bzw. mit einem hohen Fehler behaftet. Der bestimmte Kohlenstoffgehalt unterliegt hier einem Fehler von ca. 30 %. Die erzielten Ergebnisse dienen daher nur als Anhaltspunkte für weitere Untersuchungen und zur groben Einschätzung, welche Zusammensetzung der Reaktionsgase sinnvoll ist. Bei der EDX wird einfallende Röntgenstrahlung an Atomrümpfen gestreut. Die zurückgestreute Strahlung wird detektiert und dadurch Rückschlüsse auf die elementare Zusammensetzung der Probe gezogen.

Eine weitere bereits genannte Methode der HRTEM-Analyse ist die Elektronen-Energieverlust-Spektroskopie (engl. electron energy loss spectroscopy, EELS). Bei ihr treten schnelle Elektronen, wie sie in Elektronenmikroskopen erzeugt werden, anstatt Röntgenstrahlung mit dem Festkörper in Wechselwirkung und es kommt neben elastischen auch zu inelastischen Streuprozessen. Dabei ist ein entsprechender Energieverlust der eingestrahlten Elektronen auf elektronische Übergänge in der Bandstruktur des Festkörpers zurückzuführen (wie bei der UV/VIS-Spektroskopie). Die in einem bestimmten Winkel gestreuten Elektronen werden mit Hilfe elektrischer Felder entsprechend ihrer kinetischen Energie separiert und anschließend detektiert. Dadurch kann man Aussagen über ihren Energieverlust treffen und somit Rückschlüsse auf die im Festkörper vorliegenden elektronischen Niveaus und Bänder ziehen. Prinzipiell stehen zwei Energiebereiche zur Verfügung. Entsprechend der Photonen-Spektroskopie im ultravioletten und visuellen Spektralbereich werden im Verlustbereich zwischen 0 und 60 eV („low-loss“-Bereich) Interbandübergänge vom Valenz- ins Leitungsband nachgewiesen. Zusätzlich können in diesem Bereich etwaige longitudinale kollektive Anregungen freier Elektronen (Plasmonen) beobachtet werden, welche gegenüber elektromagnetischer Wechselwirkung inaktiv sind.

Entsprechend wird dieser Bereich auch als Plasmonenverlustbereich bezeichnet. Im Kernverlustbereich („core-loss“- oder K-Kantenbereich) werden Elektronen nachgewiesen, deren kinetische Energie aufgrund elektronischer Übergänge aus der kernnahen 1s-Schale in unbesetzte Zustände im Leitungsband verringert wurde.

Eine andere verwendete Analyse ist die massenspektrometrische Untersuchung der Proben. Bei der verwendeten Methode handelt es sich um hochauflösende Nano-Sekundär-Ionen-Massen-Spektrometrie (nano-SIMS). Der Ionenstrahl zum Sputtern einzelner Teilchen kann bis in den Submikrometerbereich fokussiert werden. Mit diesem Ionenstrahl können dann einzelne Teilchen verdampft werden. Die Bestandteile der verdampften Teilchen werden mittels hochauflösender Massenspektrometrie bestimmt. Problematisch stellt sich diese Analyse dar, falls sich die Zusammensetzung der Probe als inhomogen erweist, da man immer nur die Bestandteile einzelner Teilchen detektiert. Diese Analysen wurden am MPI für Chemie in Mainz durchgeführt.

Die Verbrennungselementaranalyse, auch CHONS-Analyse genannt, stellt eine weitere Analysemöglichkeit dar, wenn zum einen große Probemengen und zum anderen niedrig-schmelzende Verbindungen vorliegen. Mit ihr können die im alternativen Namen genannten Elemente (C, H, O, N und S) quantitativ nachgewiesen werden. Die Voraussetzung dafür ist ein „vollständiges“ Verbrennen unter Sauerstoff. Die Restgase werden danach analysiert und aus Blindmessung und Probemessung die prozentualen, atomaren Bestandteile der Probe ausgerechnet. Für den Fall einer unvollständigen Verbrennung bei hochschmelzenden Substanzen, gibt es die Möglichkeit verschiedene Katalysatoren zuzusetzen; Vanadiumpentoxid (V_2O_5) ist eine solche Substanz. Der hohe Sauerstoffgehalt dieser Katalysatoren erleichtert die vollständige Umsetzung der zu untersuchenden Probe. Die Analysen wurden in verschiedenen LECO-Standardgeräten durchgeführt, die teilweise mit Hochtemperaturöfen ausgestattet waren, um die vollständige Umsetzung des SiC zu erreichen.

Kapitel 3

Beschreibung des Experimentes

Der experimentelle Aufbau zur Produktion und spektroskopischen Charakterisierung der Partikel besteht aus dem Gasversorgungssystem, einem Laser, der Reaktions- oder Pyrolysekammer, der Extraktions- oder Expansionskammer, der Freistrahlkammer, der Matrix-Isolationskammer und der Ankopplung an das IR-Spektrometer. Eine schematische Skizze des gesamten Aufbaus der Apparatur ist in Abbildung 3.1 zu sehen, ein Foto in Abbildung 3.2. In den folgenden Abschnitten werden die einzelnen Teile der Apparatur erläutert.

3.1 Experimenteller Aufbau der Laserpyrolyse

Die Pyrolysekammer besitzt sechs Stutzen, die als Laserein- und Laseraustrittsfenster, als Anschluß für die Vakuumpumpen, zum Gaseinlaß, als Sichtfenster und zum Ankoppeln an die Strahlapparatur genutzt werden. Letzteres erfolgt über eine austauschbare Düse. Der Gaseinlaß besteht aus zwei ineinander sitzenden Edelstahlrohren. Durch das innere Rohr strömt das Reaktionsgas, durch das äußere Rohr das Puffergas. Da die Pyrolysekammer so flexibel wie möglich gestaltet werden sollte, ist der Abstand zwischen Laserfokus und Düse variabel, auch der Gaseinlaß ist höhenverstellbar konstruiert. Ein längerer Weg der Teilchen bis zur Extraktion sollte in einem höheren Agglomerationsgrad resultieren, da die Teilchen mehr Zeit und Weg haben um zu stoßen. Die Teile der Reaktionsprodukte und Restgase, die nicht durch die Düse extrahiert werden, werden mit einer chemikalienbeständigen Membranpumpe (Fa. Ilmvac GmbH, Modell MPC 601 T) abgepumpt. Im Absaugstutzen befindet sich ein Edelstahlfilter, um die entstandenen Partikel ohne Matrixisolation zu entnehmen und die Pumpe vor Verschmutzung zu bewahren. Zum Ein- und Auskoppeln des Laserstrahles dienen ZnSe-Fenster. Sie werden separat mit Puffergas gespült, um eine Ablagerung der entstandenen Partikel auf den Fenstern zu verhindern. Diese Spülung ist mit einem Nadelventil fein dosierbar, welches gleichzeitig zum Einstellen des Anfangsdruckes in der Reaktionskammer und der Regelung des Druckes während des Experimentes dient. Die in der Reaktionskammer möglichen Drücke werden durch den Durchmesser der Düsenöffnung, die Pumpleistung der angeschlossenen Pumpen und die Bedingungen an die Druckdifferenz zwischen Reaktions- und

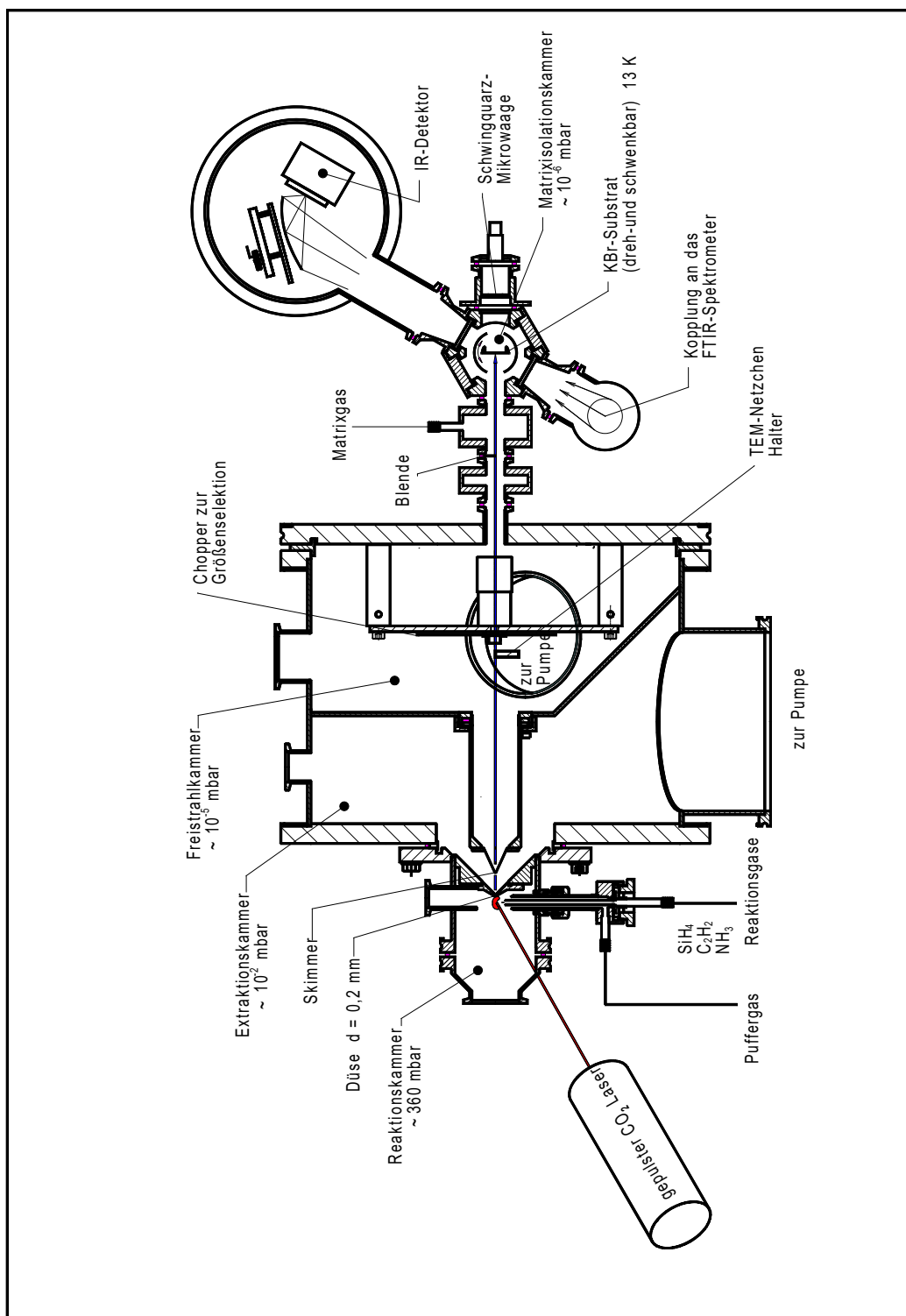


Abbildung 3.1: Schematische Skizze der Apparatur inklusive Pyrolysekammer (Reaktionskammer), Expansionskammer, Freistrahlkammer, Kühlfinger und IR-Spektrometer-Ankopplung (von links nach rechts).

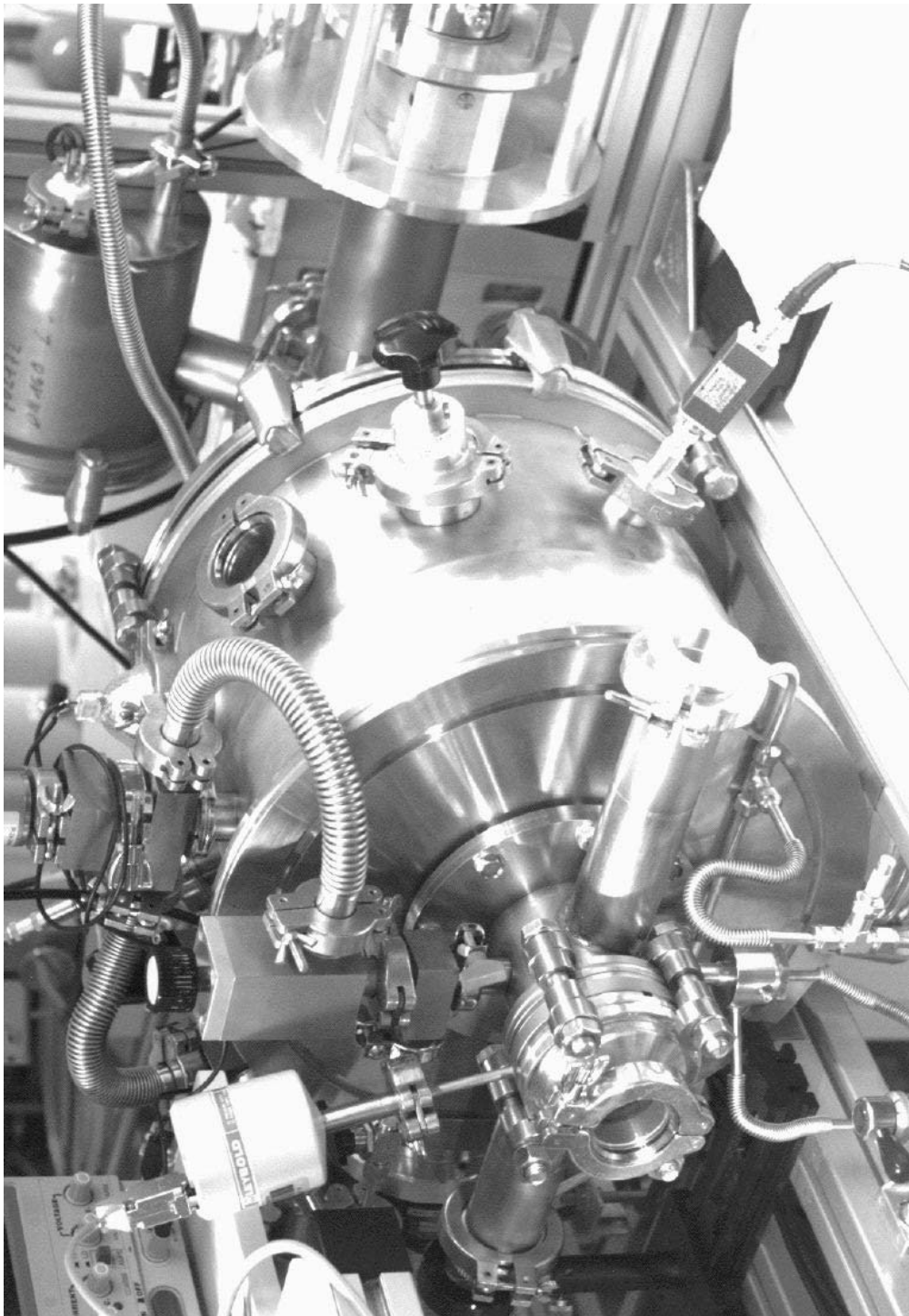


Abbildung 3.2: Zum Vergleich mit der Skizze ist hier ein Foto der Apparatur abgebildet. Anhand des vorher gezeigten Schemas (s. Abbildung 3.1) kann die Zuordnung der verschiedenen Abschnitte der Anlage nachvollzogen werden. Zu beachten ist dabei, daß sich sowohl Expansions- als auch Freistrahlkammer im großen „Edelstahltopf“ befinden und durch eine Wand voneinander getrennt sind.

Expansionskammer zur Entstehung eines ausreichend langen Freistrahles bestimmt. Eine Graphik zum möglichen Bereich des Reaktionskammerdruckes ist in Abbildung 3.4 auf Seite 38 später in diesem Kapitel zu sehen. Die Konstanz des Druckes in der Reaktionskammer wurde mit dem Nadelventil mit einer Genauigkeit von ± 10 mbar, was einer Abweichung von etwa 3 % entspricht. Die Pumpleistung der an die Reaktionskammer angeschlossenen Membranpumpe war durch einen in der Leitung eingebauten Kugelhahn regelbar. Da im Laufe des Versuches die Düse, die der Teilchenextraktion dient, von innen mit Partikeln belegt wird, muß die Pumpleistung erhöht oder die Gaszufuhr gedrosselt werden um den Druck konstant zu halten. Um sich beide Möglichkeiten offen zu halten, wurde die Membranpumpe für den gewählten Gasdurchsatz überdimensioniert und anfangs mit dem Hahn gedrosselt. Während des Betriebes der Anlage herrschen Drücke von $\sim 10^{-5}$ mbar in der Freistrahlkammer und $\sim 10^{-6}$ mbar in der Matrix-Isolationskammer.

Die Gasversorgung wurde mit besonderer Sorgfalt installiert, da es sich bei den Gasen um explosive, entzündliche und bei den entstehenden Restgasen um toxische Substanzen handelt. Die Reaktionsgasleitung kann direkt vor der Kammer mit einem Ventil geschlossen werden, um unnötiges Einströmen von Luft zu verhindern, falls die Reaktionskammer geöffnet wird. Sämtliche Gasleitungen, sowie der Silan-Flaschendruckminderer sind durch Beipässe evakuierbar. Alle Ableitungen führen direkt aus dem Labor hinaus und wurden außerhalb bis zur unbedenklichen Verdünnung mit Luft gemischt.

Bei dem verwendeten Laser handelt es sich um einen gepulsten CO₂-TEA-Laser der Fa. Edinburgh Instruments vom Typ MTL-3GT, der im Gasdurchfluß betrieben wird und dessen Emissionslinie durch ein Gitter eingestellt werden kann. Das Laser-gas ist ein Gemisch bestehend aus Helium (40 %), N₂ (30 %) und CO₂ (30 %). Zur Fokussierung des Laserstrahles wurde eine ZnSe-Linse verwendet.

Das Prinzip der laserinduzierten Gasphasenpyrolyse beruht auf der Voraussetzung, daß eine Emissionslinie des Lasers mit einer Absorptionslinie des, oder eines der Reaktanden überlappt und so Energie übertragen werden kann. Im Fall der SiC-Synthese ist diese Voraussetzung durch Silan (SiH₄) als Precursor erfüllt. Die 10P(20)-Linie bei 10,591 μ m ist die stärkste Emissionslinie des CO₂-Lasers. Silan besitzt bei dieser Linie den höchsten Absorptionskoeffizienten verglichen mit den anderen möglichen Emissionslinien des Lasers [96] [97]. Wählt man Precursor, die selbst nicht absorbieren, besteht die Möglichkeit, einen Photokatalysator zuzugeben, z.B. Schwefelhexafluorid (SF₆). Dieser absorbiert die Energie und kann sie durch Stöße auf die Reaktanden übertragen. Im Fall der Synthese von Kohlenstoff ist dies nötig, wenn man von Acetylen als Precursor ausgeht [98].

Die Reaktion und die Entstehung der Partikel und damit deren chemische und physikalische Eigenschaften (z.B. Morphologie), werden entscheidend durch die Temperatur in der Reaktionszone beeinflusst. Die Temperatur wiederum wird durch die folgenden Parameter beeinflusst [36] [37]:

- Art der Reaktionsgase
- Zusammensetzung des Reaktionsgemisches

- Druck in der Reaktionskammer
- Laserleistung (Pulsenergie)
- Flußraten der Reaktionsgase.

Die Temperatur steigt, wenn die Flußrate sinkt, die Laserleistung oder der Kammerdruck steigen oder ein besser absorbierendes Reaktionsgas verwendet wird bzw. dessen Anteil im Gemisch erhöht wird. Direkt von der Temperatur sind die Zusammensetzung, Größe und Wachstumsrate der Partikel abhängig [36] [34]. Der mittlere Partikeldurchmesser sinkt, wenn der Kammerdruck oder die Laserleistung sinken bzw. wenn man Silan statt Methylsilan als Precursor verwendet [39].

Scholz et al. (1993) [39] beschrieben den Reaktionsablauf der laserinduzierten Gasphasenpyrolyse von Silan mit verschiedenen kohlenstoffhaltigen Reaktionspartnern folgendermaßen: Der Reaktionsablauf beginnt mit dem Laserschuß, in dessen Folge im Fokus des Lasers ein Plasma mit sehr hohen Temperaturen entsteht. Während des Pulses wird kaltes Gas außerhalb des Fokus durch eine Folge von Emission und Reabsorption auf Temperaturen über 3000 K aufgeheizt. Als Folge expandiert die Reaktionszone adiabatisch, bis ein Druckgleichgewicht nach etwa 300 ns erreicht wird. Die expandierte Flamme ist durch das größere Volumen deutlich zu erkennen. Ab diesem Zeitpunkt entstehen die ersten Teilchen. Nun folgen Stöße mit dem umgebenden Puffergas und als Folge eine Abkühlung bis auf ca. 1500 K. Ab diesem Zeitpunkt wird die Reaktion kinetisch kontrolliert und ermöglicht die Entstehung anderer Produkte als SiC. Die Temperatur der Flamme wurde auch von verschiedenen anderen Autoren bestimmt. Fantoni et al. (1989) [35] geben für die Reaktion von reinem Silan, ohne Zugabe weitere Reaktionsgase, Temperaturen zwischen 1700 und 2000 K an. Curcio et al. (1989) [34] maßen emittierende, heiße SiC-Teilchen bei etwa 1773 K.

Die benötigte Zeit zur Vollendung der Reaktion beträgt etwa 0,2 ms, wie in dieser Arbeit nachgewiesen wird. Die entstandenen Partikel werden nicht alle sofort durch die Düse in die Expansionskammer extrahiert, viele verbleiben noch einige Zeit in der Reaktionskammer und bilden durch Stöße mit anderen Partikeln größere Agglomerate.

In Abbildung 3.3 ist ein Blick in die Pyrolysekammer während der Reaktion gezeigt. Im Hintergrund sieht man die Düse. Ihre Öffnung wird durch die Pyrolyseflamme verdeckt. Unten erkennt man die Gaszuleitungen.

Zur Identifizierung von Zwischenprodukten bei der Reaktion war zwischenzeitlich ein Quadrupolmassenspektrometer an die Anlage gekoppelt. Da dieses jedoch nicht gepulst betrieben werden konnte und die Zwischenprodukte im zeitlichen Mittel nur in geringen Konzentrationen vorhanden sind, wurden bei diesen Analysen nur die eingesetzten Reaktionsgase und ihre direkten Fragmente nachgewiesen. Die Aussicht, Zwischenprodukte und Übergangszustände der Reaktion während der Pyrolyse nachzuweisen, bestand demnach nicht.

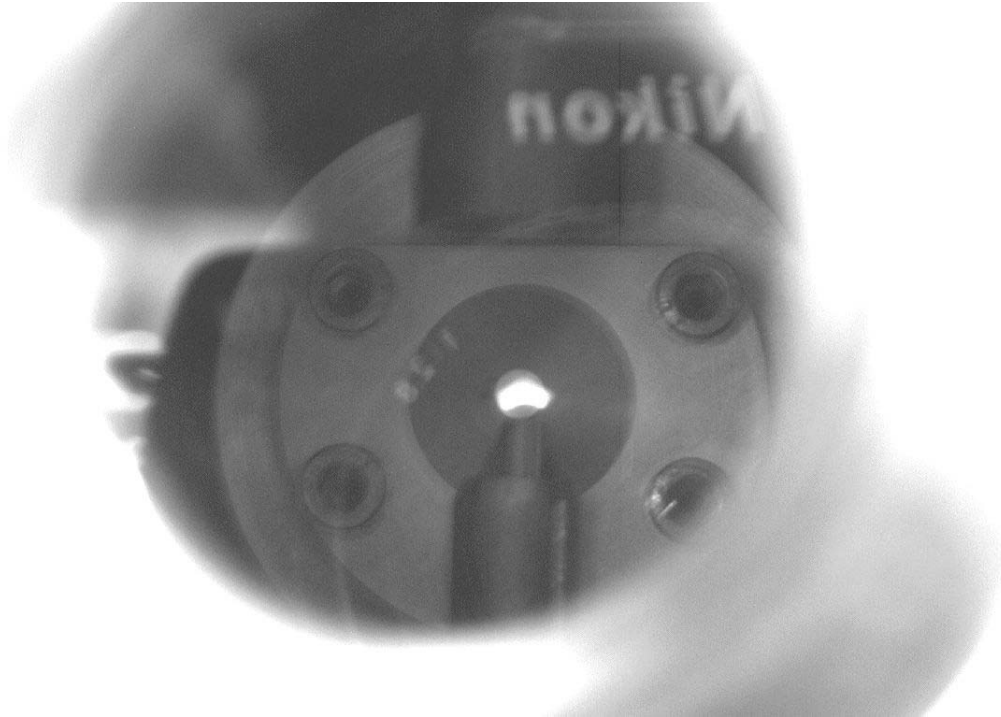


Abbildung 3.3: Die Aufnahme ist durch das Sichtfenster der Reaktionskammer gemacht worden und zeigt die entstandene Pyrolyseflamme, die auswechselbare Düse (im Hintergrund durch vier Schrauben gehalten, die Öffnung ist durch die Flamme verdeckt), die zwei Rohre des Gaseinlasses (unten) und den Absaugstutzen (oben).

3.2 Extraktion und Matrixisolation

Der Abstand zwischen Düsenöffnung und Skimmer muss so gewählt werden, daß der Skimmer auch tatsächlich in die „Ruhezone“ vor der Mach’schen Scheibe (s. Abbildung 2.6 in Abschnitt 2.4) hineinragt. Der Abstand a zwischen Düsenöffnung und Mach’scher Scheibe, also die Länge des Freistrahls, kann nach der Näherungsformel

$$a = 0,67d_D \sqrt{\frac{p_0}{p_b}} \quad (3.1)$$

berechnet werden. Der genaue Wert für die Länge des Freistrahls ist von den jeweiligen Strömungsbedingungen und vorhandenen Gasen abhängig [57].

Wie aus Gleichung (3.1) hervorgeht und aus Abbildung 3.4 zu entnehmen ist, muß der Druck der Expansionskammer $p_b \leq 1,6 \cdot 10^{-2}$ mbar sein, damit der Skimmer bei einem eingestellten Abstand von $a_s = 20$ mm, einem Druck in der Pyrolysekammer von $p_0 = 360$ mbar und einem Düsendurchmesser von $d_D = 0,2$ mm in den Bereich vor der Mach’schen Scheibe hineinragt. Die Kurven bei 440 und 300 mbar Kammerdruck in Abbildung 3.4 stellen die Extrema der eingestellten Drücke dar. Bei einem Druck kleiner 300 mbar konnte keine Reaktion mehr beobachtet werden und bei einem

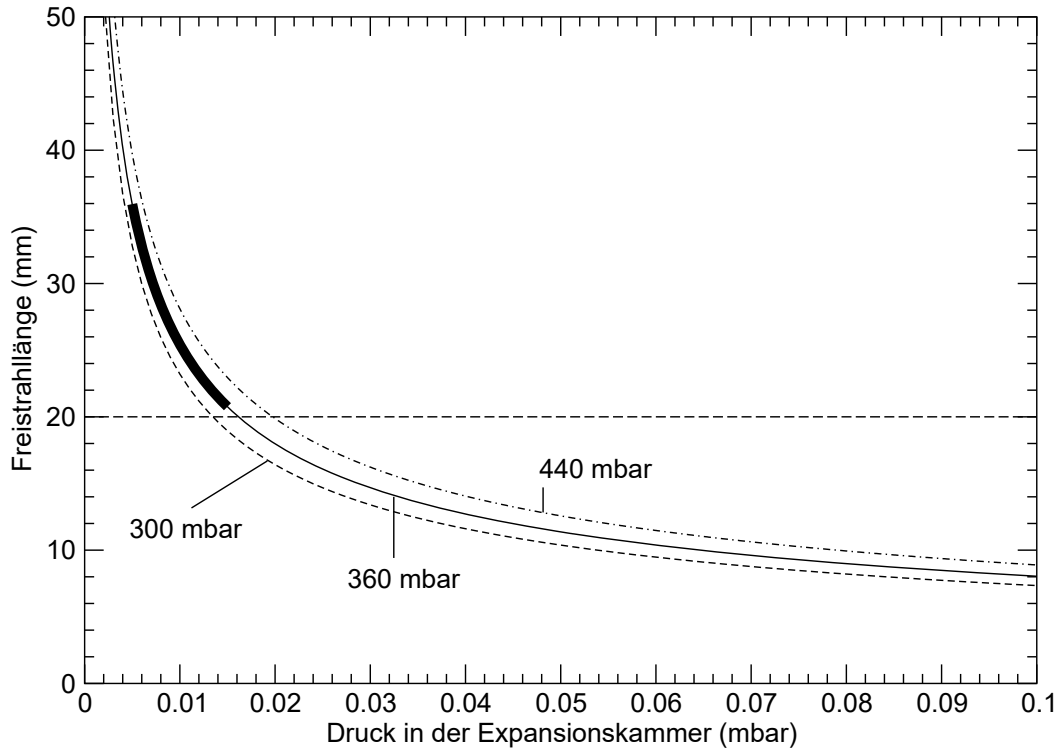


Abbildung 3.4: Die Länge des Freistrahls in Abhängigkeit vom Druck in der Expansionskammer, bei festgelegtem Druck in der Pyrolysekammer $p_0 = 300$ mbar (kurz-gestrichelt), 360 mbar (liniert) und 440 mbar (strich-punktiert) ist hier dargestellt. Der dicker markierte Bereich stellt die Variationen dar, die beim Arbeiten entstanden sind. Die lang-gestrichelte Linie stellt den Abstand zwischen Düsenöffnung und Skimmer dar, wie er beim Aufbau der Apparatur gewählt wurde.

Druck größer 440 mbar reichte die Pumpleistung für das benötigte Druckgefälle nicht aus.

Die verschiedenen Kammern der Matrix-Isolationsanlage sind mit Beipässen verbunden, um sie gleichmäßig evakuieren zu können. Ansonsten würde die Gefahr bestehen, daß der sehr dünnwandige Skimmer durch eine zu starke Gasströmung beschädigt werden würde. In der Extraktionskammer finden im Bereich des Freistrahls keine Kollisionen der Partikel mehr statt (s. Abschnitt 2.4). Dieser Zustand wird bei der Überführung der Partikel in die Freistrahlkammer erhalten. Sie gelangen daher, so wie sie extrahiert wurden, auf das Substrat. Als Substrat dient ein optisches Fenster aus Kaliumbromid (KBr) in einem schwenkbaren Kaltkopf, das bei etwa 6 K gehalten wird. Das Kältesystem stammt von der Fa. APD Cryogenics, Modell HC-4 und funktioniert nach dem Prinzip von Gifford-McMahon. Es handelt sich dabei um einen Kompressor, der über druckbeständige Schläuche mit dem Kühlfinger gekoppelt ist. Komprimiertes Helium wird in den Kühlfinger geleitet, expandiert und kühlt dadurch das Substrat, wird zurück zum Kompressor geleitet und wieder komprimiert. Für den Kühlfinger wurde ein Vakuumgehäuse gebaut, dessen Kopf mit Fenstern versehen ist, um den IR-Strahlengang hindurchzuleiten.

Der Strahl des IR-Spektrometers wird mit einem Spiegel ausgekoppelt und durch ein evakuierbares Edelstahlrohr nach nochmaligem Umlenken auf das gekühlte Substrat geworfen. Auf der gegenüberliegenden Seite ist das evakuierte Detektorgehäuse aufgeflanscht. Die Evakuierung des gesamten Strahlenganges ist notwendig, um die Wasser- und CO₂-Absorptionen zu eliminieren. Die Halterung ist so konstruiert, daß der Kryostatkopf dreh- und schwenkbar ist. Dies ist notwendig, damit die „Beschichtung“ des Substrates, dessen Messung und eine Referenzmessung quasi-in-situ durchgeführt werden können. Durch Drehen des Kopfes wird das Substrat für die Infrarot-Messung senkrecht zum Strahlengang ausgerichtet. Für eine Referenzmessung ist es durch Schwenken des Kopfes möglich, das beschichtete Substrat aus dem Strahlengang zu nehmen und stattdessen die nur mit Matrixgas beschichtete Seite des Substrates in den Strahlengang zu bringen. Während des Versuchs wird kontinuierlich Edelgas als Matrixmaterial für die einzubettenden Teilchen ausgefroren. Die Schichtdicke der Matrix in Abhängigkeit vom eingestellten Fluß des Matrixgases wurde zunächst laser-interferometrisch bestimmt, da eine Verdünnung von mindestens 1:500 benötigt wird, um die Teilchen als isoliert zu betrachten. Die analog dazu abgeschiedene Masse der Teilchen wurde durch ein Schwingquarzmikrowaage der Firma TecTra bestimmt. In den Strahl kann eine Halterung fuer TEM-Netzchen eingeführt werden, um die Verteilung der Partikel im Strahl abzuschätzen.

Der größte Fehler bei den genannten versuchsbegleitenden Analysen wird bei der Massebestimmung des SiC mit der Mikrowaage gemacht. Da der Schwingquarz der Waage nicht bei 6 K gehalten wird, sind sowohl Temperatur, als auch Material zur Edelgasmatrix verschieden. Hierdurch kann es zu Fehlern in der Massebestimmung kommen, da die Teilchen auf den beiden Oberflächen verschiedene Haftungskoeffizienten besitzen werden. Außerdem wurde bei Referenzversuchen, Versuchen bei denen der Schwingquarz nicht mit SiC beschichtet wurde, ein Driften der gemessenen Schichtdicke beobachtet. Die Schwingungsfrequenz des Quarzplättchens, aus der die Masseänderung und damit die Schichtdicke bestimmt werden, ändert sich mit der Zeit (nach 1 h registrierte die Waage eine Schichtdicke von etwa -0,4 nm SiC). Dagegen sind die Bestimmungen der Schichtdicke der Matrix mittels Laser-Interferometrie und der Verteilung der Teilchen im Strahl sehr genau. Die einzigen Voraussetzungen für die zweitgenannte Analyse ist, daß das TEM-Netzchen im Strahl nicht mit zuviel Material beschichtet wird, d.h. nicht zu lange im Teilchenstrahl verweilt und daß sich das Netzchen in der Mitte des Teilchenstrahles befindet.

3.3 Größenselektion

Im Verlauf der Versuche wurde festgestellt, daß trotz aller getroffenen Vorsichtsmaßnahmen auch größere Agglomerate auf dem Substrat ausgefroren wurden. Die Entstehung solcher Agglomerate in der Pyrolysekammer konnte aus gerätetechnischen Gründen, z.B. zu geringe Entstehungsrate bei geringeren Flußraten, Verstopfung der Düse bei zu langem Betrieb, keine Entstehung bei einem Kammerdruck kleiner 300 mbar u.s.w., nicht verhindert werden. Da erwartet werden konnte, daß größere Agglomerate länger zur Bildung brauchen, bestand jedoch die Hoffnung, daß sie aufgrund des Pulsbetriebes im Partikelstrahl abgetrennt werden könnten. Zur Vorberei-

tung einer Vorrichtung zur Größenselektion wurde die Brenndauer der Pyrolyseflamme in einem Experiment mit einer Si-Photodiode gemessen. Dabei wurden verschiedene Reaktionsgasmischungen eingesetzt, der Druck in der Reaktionskammer betrug immer 360 ± 10 mbar. Die Brennzeiten wurden für die Silan-Acetylen-Mischung, die Silan-Acetylen-Ammoniak-Mischung und die Silan-Ammoniak-Mischung mehrfach bestimmt. Die Unterschiede in der Brennzeit für die unterschiedlichen Reaktionsgasmischungen sind in Abbildung 3.5 dargestellt. Wie man erkennen kann, ergibt sich durch Zugabe von Acetylen ein „Nachbrennen“ der Flamme, da dieses erst durch Stöße mit Silan angeregt werden muss. Der Fehler der gemessenen Intensitäten ist durch die Distanz der Detektionsvorrichtung zur Flamme und die „geringe“ Leuchtkraft dieser (aufgrund ihrer geringen Ausdehnung) sehr hoch, was man auch an den starken Intensitätsschwankungen, während die Flamme nachgewiesen werden konnte, sehen kann. Trotzdem kann das Ausbrennen der Flamme durch die steil abfallende Flanke sehr gut beobachtet werden. Durch das Nachbrennen bei Acetylenzusatz wird die Flanke weniger steil, weshalb hier der Fehler der Bestimmung der Brenndauer am größten ist. Die Brenndauer der zur SiC-Produktion benutzten Silan/Acetylen-Flamme wurde anhand der beobachteten Intensitätskurve zu 0,2 ms mit einem Fehler von etwa 10 % bestimmt.

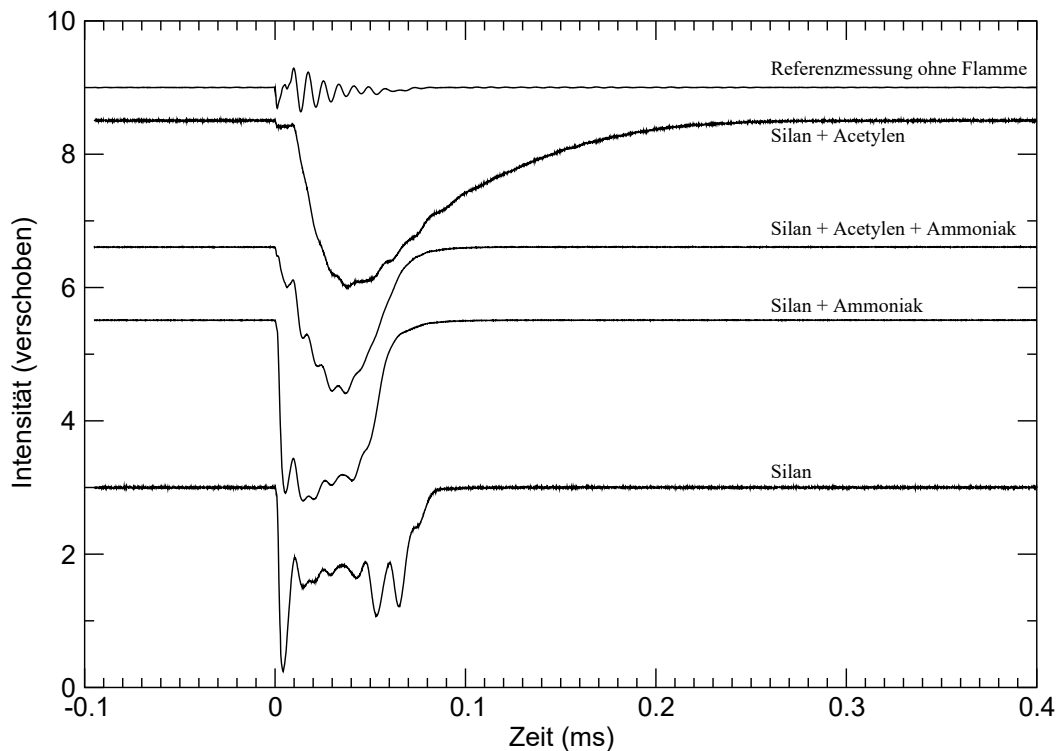


Abbildung 3.5: Verschiedene Brennzeiten der Pyrolyseflamme bei unterschiedlichen Gaszusammensetzungen.

Anhand dieser Werte und unter der Annahme, daß die Partikelentstehung mit dem Ausbrennen der Flamme abgeschlossen ist (die entstandenen Teilchen werden nur noch stoßen und dadurch agglomerieren), wurde ein entsprechender Chopper konstruiert. Mit ihm ist es möglich, den Partikelstrahl periodisch wiederkehrend, d.h. für jeden Laserschuß erneut, in einem definierten Zeitfenster durchzulassen und den Puls außerhalb des Fensters auszublenden. Der Chopper wurde, wie in Abbildung 3.1 gezeigt, in die Freistrahlkammer eingefügt, da er dort nicht das Strömungsprofil stört. Der Abstand zwischen Reaktionszone und Chopper betrug etwa 20 cm. Bei einer vorausgesetzten Geschwindigkeit der Teilchen von etwa 1000 m/s (s. Abschnitt 2.4) bedeutet dies eine Flugzeit t_f von 0,2 ms. Diese Zeit muß bei der Abstimmung der Öffnungsfunktion des Choppers auf den Laserschuß berücksichtigt werden.

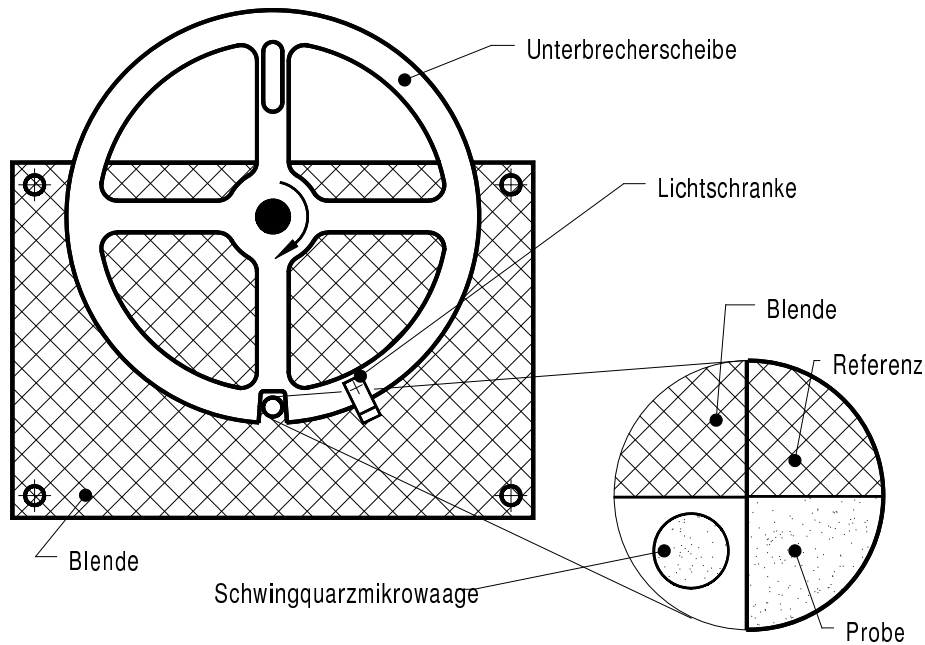


Abbildung 3.6: Schematische Skizze des eingefügten Choppers aus Richtung der abfliegenden Teilchen.

Der Chopper (s. Abbildung 3.6) besteht aus einem rotierenden Metallring, der in diesem Fall mit einer Frequenz von $\nu = 20$ Hz rotiert und über eine eingebaute Lichtschranke die Verzögerung zwischen Laserschuß und Öffnen des Choppers triggert. Der rotierende Metallring (Durchmesser $d_c = 120$ mm) ist auf einer statonär verankerten Platte befestigt. Er besitzt einen Schlitz mit der mittleren Breite $b_c = 8,2$ mm und die feste Platte eine Öffnung mit dem Durchmesser $b_s = 6$ mm. Kommen beide zur Deckung, kann der Partikelstrahl durch die Öffnungen hindurchtreten und das Substrat erreichen.

Mit den folgenden Formeln läßt sich aus diesen Werten ein Öffnungsprofil des Choppers erstellen (s. Abbildung 3.7). Der Einfachheit halber wird angenommen, daß es sich bei der Öffnung in der Platte um einen Schlitz der Breite 6 mm handelt.

Der Chopperschlitz bewegt sich mit der konstanten Geschwindigkeit

$$v = \pi d_c \nu = 7540 \frac{mm}{s} \quad (3.2)$$

an der Blende mit der Breite b_s vorbei. Die Zeit, die bis zur vollständigen Überlappung der beiden „Schlitze“ vergeht, ist

$$t_1 = \frac{b_s}{v} = \frac{b_s}{2\pi r \nu} = 0,8ms. \quad (3.3)$$

Während der Zeit t_1 steigt die offene Fläche linear von Null bis auf den maximalen Wert an. Dieser wird in Abhängigkeit von der Schlitzbreite des Choppers (b_c) und der Choppergeschwindigkeit (v) für einen gewissen Zeitraum gehalten, bevor die Öffnungsfläche in derselben Zeit ($t_1 = t_2$), wie zuvor zur vollständigen Öffnung benötigt, wieder bis auf Null abnimmt. Die Zeit der maximalen Öffnung ergibt sich zu

$$t_m = \frac{b_c - b_s}{2\pi r \nu} = 0,29ms. \quad (3.4)$$

Die Gesamtdauer des Durchlasses ist somit

$$t_g = t_m + 2t_1 = \frac{b_c + b_s}{2\pi r \nu} = 1,89ms. \quad (3.5)$$

Die Öffnungszeit des Choppers und die benötigte Verzögerungszeit zwischen Triggerimpuls, der durch die installierte Lichtschranke ausgelöst wird (s. Abbildung 3.6) und Laserschuß wurden auch experimentell bestimmt. Dazu wurde ein Lichtleitkabel vor und eine Si-Photodiode hinter der Öffnung installiert. Der Lichtimpuls wurde durch den Triggerimpuls der Lichtschranke ausgelöst. Nun wurde die Zeit bestimmt, die man als Verzögerung einstellen muß, damit man der Lichtimpuls sofort beim Beginn des Öffnens des Choppers durch die entstehende Öffnung tritt. Diese Verzögerung betrug 2,1ms. Die gemessene Öffnungsdauer betrug 1,7ms und wurde als Grundlage benutzt, um die Verzögerungszeit einzustellen. In Relation zu der Zeit, in der Teilchen die Düse passieren, ist die Öffnungszeit des Choppers angemessen, um einen Mittelweg zwischen dem Abschneiden der großen Agglomerate und einer trotzdem vernünftigen Abscheiderate zu erhalten. Eine Verzögerungszeit von 3,8ms bedeutet, daß der Laser in dem Moment schießt, wenn der Chopper gerade geschlossen ist. Berücksichtigt man abschließend noch die Flugzeit t_f von 0,2ms der schnellsten Teilchen, so erhält man für den Fall, daß die ersten Teilchen auftreffen sollen wenn der Chopper gerade beginnt zu öffnen, als untere sinnvolle Grenze eine Verzögerung von 1,9ms ($210\Delta n$). Als obere sinnvolle Grenze der Verzögerung, d.h. die ersten Teilchen treffen auf, wenn der Chopper gerade geschlossen ist, erhält man 3,6ms ($380\Delta n$). Die Verzögerungszeiten zwischen dem Laserschuß bzw. dem Auftreffen der ersten Teilchen und dem Öffnen des Choppers ist in Tabelle 3.1 dargestellt wiedergegeben und wird anhand zweier Beispiele in Abbildung 3.7 illustriert.

Im folgenden werden bei der Beschreibung der Choppereinstellung als Kennzeichnung die Werte der Verzögerungszeit (t_2) unter Berücksichtigung der Flugzeit in der Form „Ch t_2 “ angegeben.

Tabelle 3.1: Experimentell bestimmte Verzögerungszeiten (t_1) für den Chopper in Bezug auf den Laserschuß. In der letzten Spalte sind die Verzögerungen mit Berücksichtigung der Flugzeit gegeben. Diese Zeiten (t_2) beziehen sich nicht mehr auf den Laserschuß, sondern auf das Auftreffen der ersten Teilchen auf dem Chopper! Z.B. stellt man eine Verzögerung von 1,9 ms ($190 \Delta n$) ein, treffen die ersten Teilchen auf den Chopper, wenn sich dieser gerade öffnet. VZ \sim Verzögerungszeit, FZ \sim Flugzeit.

Δn Einh. d. Reglers	VZ t_1 (ms)	Laserschuß (t_1) bzw. Teilchenankunft (t_2),	VZ t_2 (ms) FZ t_f berücksichtigt
210	2,1	wenn Blende öffnet	1,9
280	2,8	wenn Blende vollständig offen	2,6
310	3,1	wenn Blende schließt	2,9
380	3,8	wenn Blende geschlossen	3,6

An jedem Punkt des Strahles hinter dem Chopper ist für die Zeitdauer

$$t = \frac{b_c}{\pi d\nu} \quad (3.6)$$

der Durchgang geöffnet. Für die linke Kante, also das Substrat, passiert dies $\frac{b_s}{\pi d\nu}$ eher, als für die rechte Kante, also die Mikrowaage. Daraus folgt, daß zunächst das Substrat und anschließend die Waage beschichtet wird. Diese Beschichtungsfolge wurde gewählt, um die abzusichern, daß die ersten Teilchen in der Matrix und nicht auf der Mikrowaage abgeschieden werden, da es sich bei ihnen um die kleinsten erzeugten Teilchen handelt.

Aus der Beschichtung des Choppers war zu erkennen, daß das Gros der Teilchen während der ersten 9 ms durch die Düse strömte. Auch danach kamen noch Partikel durch die Düse, jedoch wesentlich weniger. Der auf dem Chopper sichtbare Belag durch die Teilchen ist nach etwa 7/8 der vollständigen Umdrehung nicht mehr zu erkennen. Damit ist die Möglichkeit ausgeschlossen, daß sehr große Agglomerate beim nachfolgenden Laserschuß zusammen mit neu entstandenen Teilchen das Substrat erreichen. Weiter kann man daraus erkennen, daß die „letzten“ Teilchen etwa 40 ms in der Kammer verweilen, ehe sie den Weg durch die Düse finden.

Daß dieser Chopper tatsächlich die größeren Agglomerate aus dem Partikelstrahl entfernt, wird durch die folgenden TEM-Bilder belegt (s. Abbildungen 3.8 und 3.9). Die Netzen wurden direkt im Strahl beschichtet und geben somit exakt die Größen und die Verteilung der Partikel wieder, die letztendlich auf dem Substrat ausgefroren werden. In Abbildung 3.8 ist links das erhaltene Bild bei $t_2 = 2,6$ ms und rechts dasjenige bei $t_2 = 1,8$ ms dargestellt. Je geringer die Verzögerungszeit bis zum Laserschuß ist, desto größer sollten die Agglomerate sein, da ein größerer Teil des Partikelpulses durch den Chopper gelangen kann. Dadurch wird es den langsameren, großen Teil-

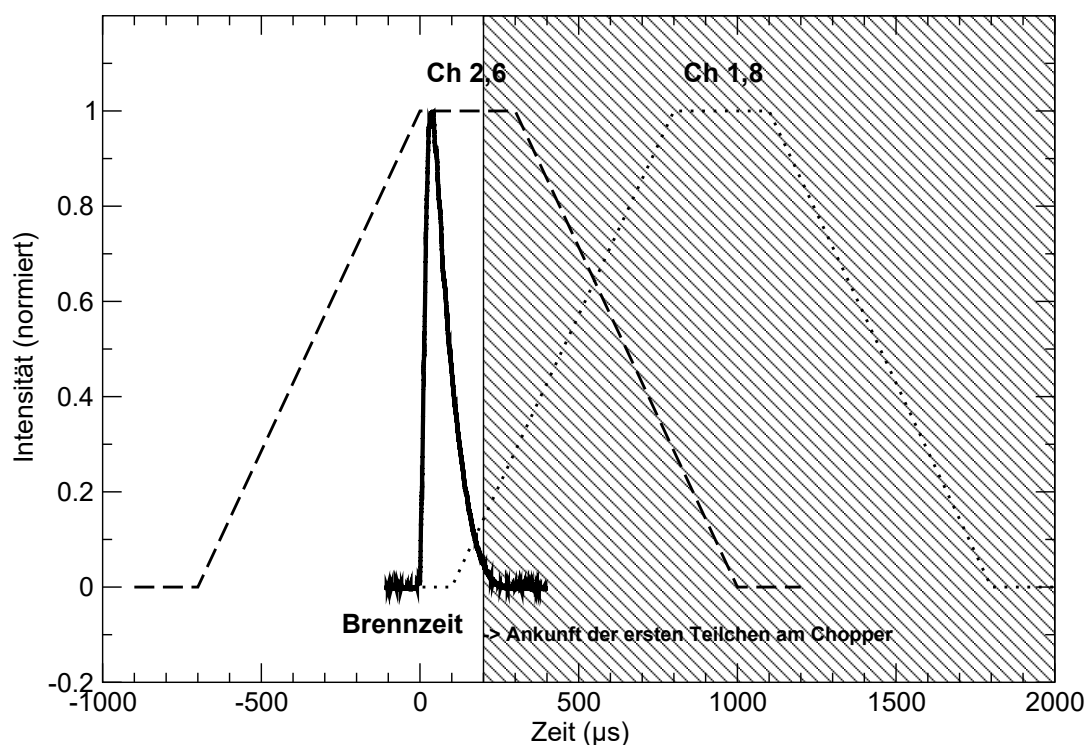


Abbildung 3.7: Die Brenndauer einer Silan/Acetylen-Flamme im Vergleich mit zwei Öffnungsprofilen des Choppers bei $t_2 = 2,6$ ms und $t_2 = 2,0$ ms (s. Tabelle 3.1 und Abbildung 3.8). Als dunkler Bereich ist die Ankunft der Teilchen am Chopper dargestellt.

chen und den länger in der Reaktionskammer verweilenden Teilchen gestattet auf das Substrat zu gelangen. In Übereinstimmung damit zeigt das Bild rechts ($t_2 = 1,8$ ms) sehr viel größere Agglomerate als das bei längerer Verzögerungszeit (links) erhaltene. Das Netzchen in Abbildung 3.9 wurde beschichtet, bevor der Chopper eingebaut wurde. Zu beachten ist der andere Maßstab in Abbildung 3.9. Die großen „Klumpen“ sind, an den Maßstab der beiden anderen Bilder angepasst, noch zehnmal größer als sie hier dargestellt sind. Man kann das Gemisch von einzelnen Teilchen, bis hin zu großen Agglomeraten mit ca. 1000 Primärteilchen erkennen. Die größten abgebildeten Agglomerate haben einen Durchmesser von etwa $2\text{ }\mu\text{m}$, die dazwischen liegenden Einzelteilchen besitzen dagegen Durchmesser von wenigen Nanometern.

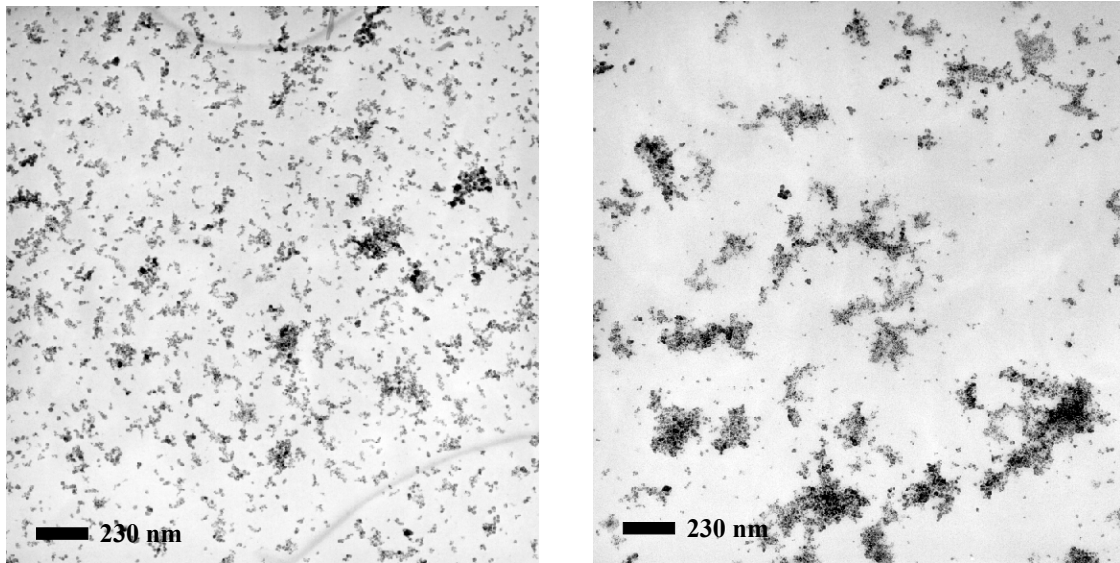


Abbildung 3.8: Abbildungen von im Partikelstrahl beschichteten Netzen, bei einer Verzögerung $t_2 = 2,6$ ms (links) und 1,8 ms (rechts) im Vergleich. Die Maßstäbe beider Bilder sind gleich.

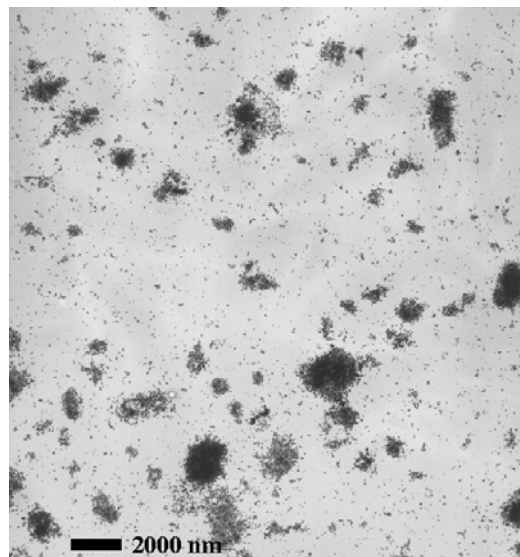


Abbildung 3.9: Ein im Strahl beschichtetes TEM-Netzchen, bevor der Chopper eingebaut wurde. Zu beachten ist, daß es sich bei dem Maßstab dieses Bildes, im Vergleich zu den vorherigen Abbildungen, um einen fast zehnmal größeren handelt.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 SiC-Pulverproben

Vor der Untersuchung der Produkte der Laserpyrolyse wurden zunächst eine Reihe kommerziell erhältlicher SiC-Pulver und Proben anderer Institute spektroskopisch untersucht. Die untersuchten Proben lassen sich nach ihrer Herstellung in zwei Untergruppen unterteilen. Zum einen handelt es sich um „Hochtemperaturprodukte“, die alle keine Plasmonenabsorption aufweisen und zum anderen um „Pyrolyseprodukte“, die in gleicher oder ähnlicher Form hergestellt wurden, wie auch die Proben im Rahmen dieser Arbeit. Bei den Hochtemperaturprodukten handelt es sich um Proben, die, soweit es bekannt war, nach dem Acheson-Verfahren hergestellt wurden. Dieses Verfahren wurde bereits kurz in Abschnitt 2.1 erwähnt. Siliciumdioxid (SiO_2) und elementarer Kohlenstoff (C) werden bei hohen Temperaturen umgesetzt und es entsteht SiC. Bei den Pyrolyseprodukten handelt es sich um Produkte, die durch Pyrolyse im Plasma oder in der Gasphase entstanden sind. Die teilweise vom Hersteller angegebenen, teilweise selbst bestimmten Eigenschaften sind, soweit bekannt, in Tabelle 4.1 zusammengefaßt.

Bei den Proben handelt es sich um „kleine“ Teilchen unterschiedlichen Polytyps (meist 3C und 6H), die verschiedene Teilchendurchmesser und Kornformen aufweisen. Aus Tabelle 4.1 ist ersichtlich, daß die Hochtemperaturprodukte eine größere Reinheit besitzen als die Pyrolyseprodukte. Außerdem besitzen die Hochtemperaturprodukte sämtlich eine hexagonale Kristallstruktur (vorwiegend 6H), während die Kristallstruktur der Pyrolyseprodukte hauptsächlich kubisch, in Ausnahmefällen aber auch hexagonal ist. Der mittlere Teilchendurchmesser ist bei den Pyrolyseprodukten wesentlich geringer als bei den Hochtemperaturprodukten, wie durch HRTEM-Analysen bestätigt wurde.

Die IR-Spektren aller Pyrolyseprodukte sind in Abbildung 4.1 neben dem zu Vergleichszwecken dienenden Hochtemperaturprodukt AJ (alpha) dargestellt. Genauere Angaben zu den untersuchten Hochtemperaturprodukten und den Massenabsorptionskoeffizienten aller hier dargestellten SiC-Proben finden sich in Mutschke et al. (1999) [55]. Die Form des Bandenprofils in den abgebildeten Spektren wird

Tabelle 4.1: Eigenschaften der untersuchten kommerziellen oder von anderen Instituten erhaltenen, sowie zwei im Rahmen der Vorversuche hergestellten Proben. Die Polytypen wurden mittels Röntgendiffraktometrie, die Form und Größe der Partikel durch TEM-Aufnahmen und die Reinheit der Produkte aus Elementaranalysen, die teilweise vom Hersteller durchgeführt wurden bestimmt. Eine regelmäßige Form bedeutet hexagonale/triangular (Dresden, Plasmachem) und sphärische bis elliptische (Jena, Jena-N) Kornformen. Eine irreguläre Form ist nicht näher definiert, es könnte sich beispielsweise um „Splitter“ handeln. Ein Fragezeichen bei der Elementaranalyse bedeutet, daß nur metallische Verunreinigungen detektiert wurden. Die Hauptverunreinigungen sind jeweils in Klammern angegeben. Bei den nach Acheson hergestellten Proben handelt es sich um Hochtemperaturprodukte. Alle anderen Verfahren sind verschiedene Pyrolysemethoden. GPP bedeutet Gasphasenpyrolyse und LICVD, wie schon vorher erklärt, laser-induced chemical vapour deposition. Bei einigen Produkten wollte der Hersteller keine Angaben zur Art der Herstellung machen, weshalb nicht alle Methoden angegeben bzw. einige Methoden mit dem Zusatz „evtl.“ versehen wurden. Die Tabelle stammt aus Mutschke et al. (1999) [55].

Probenname	Polytyp	max. Größe (μm)	Form	Reinheit (wt.%)	Prod.meth.
Hochtemperaturprodukte					
AJ- α	α (6H)	2	irr.	99.8	evtl. Acheson
ESK	α (6H)	2		98	Acheson
Lonza UF-15	α (6H)	1			evtl. Acheson
Duisburg	α (6H)	40	irr.		evtl. Acheson
Piesteritz (grün)	α (6H)	150	irr.	98.8	Acheson
Piesteritz (schwarz)	α (6H,4H)	150	irr.	96.4 (C)	Acheson
Pyrolyseprodukte					
AJ- β	β	1	irr.	96.5	Plasma
AJ-Whisker	β	2 x 60	stabf.	99.5	
Plasmachem	α (6H)	0.5	reg.	95.2 ($\text{SiO}_2, \text{Si}_3\text{N}_4$)	
Starck B20	β	0.6	irr.	95	GPP GPP, Polysilazan Plasma Plasma, SiCl_4 LICVD, $\text{SiH}_4, \text{C}_2\text{H}_2$ LICVD, $\text{SiH}_4, \text{C}_2\text{H}_2, \text{NH}_3$
Japan	β	0.5	irr.		
Dresden	α (6H)	0.3	reg.	83.6 ($\text{Si}_3\text{N}_4, \text{Si}$)	
Riga	β			86 ($\text{Si}_3\text{N}_4, \text{Si}$)	
Berlin	β	0.5	irr.	85 (C)	
Jena	β	0.05	reg.		
Jena-N	β	0.05	reg.		

hauptsächlich durch die Partikelmorphologie (und die Art der Herstellung) beeinflusst, da alle Proben in KBr-Presslinge eingebettet wurden, was eine gleiche Matrix und einen ähnlichen Agglomerationsgrad bedeutet. Da die Durchmesser der Teilchen (außer bei Duisburg und Piesteritz, zwei nicht abgebildeten Hochtemperaturprodukten) im Mikro- und Submikrometerbereich lagen (s. Tabelle 4.1), bestand keine Notwendigkeit das Material durch „Mörsern“ weiter zu zerkleinern, da dies zur Veränderung der Kornform und des Teilchendurchmessers führt und dadurch zusätzlichen Einfluß auf das optische Verhalten haben kann. Die Abbildung 2.5 auf Seite 20 stellte mehrere Größenfraktionen desselben Materials im Vergleich dar. Die verschiedenen Größenfraktionen lagen in der Probe bereits vor und wurden in dem dort dargestellten Experiment nicht durch „Mörsern“ sondern durch Sedimentation erhalten, um die oben genannten Einflüsse auf das optische Verhalten auszuschließen.

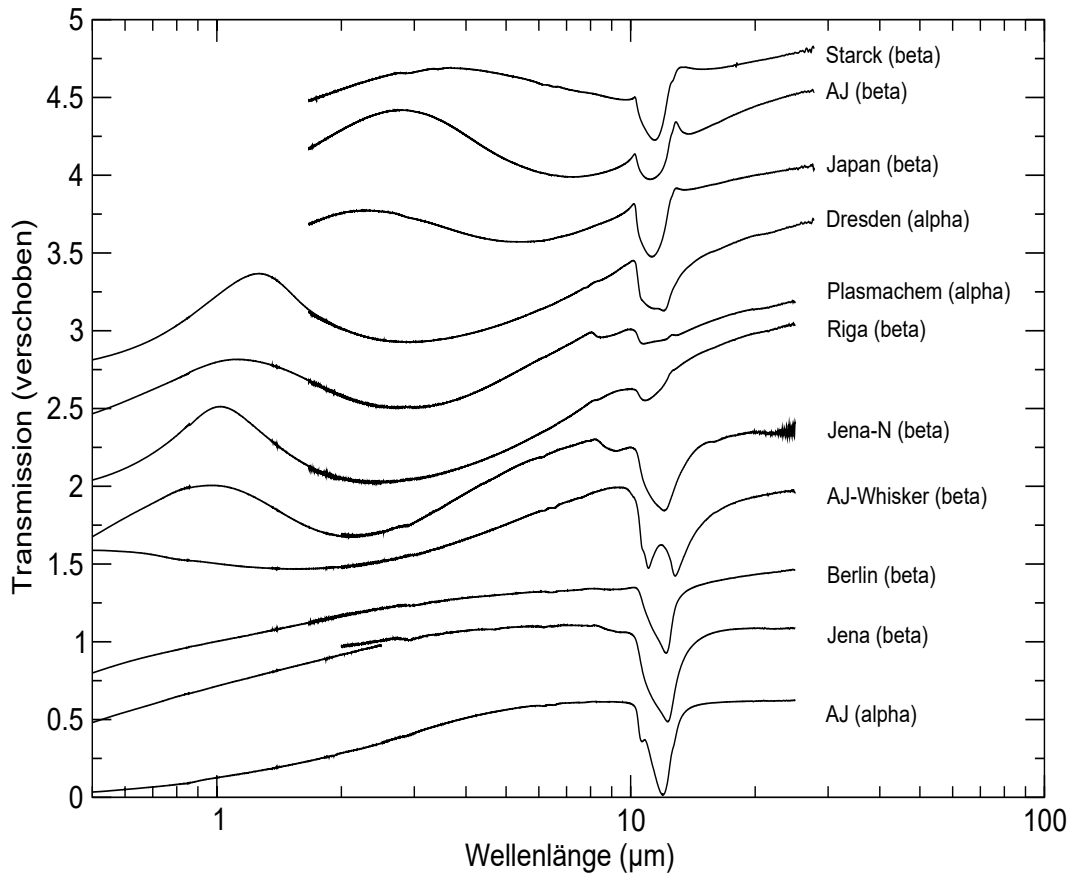


Abbildung 4.1: Die Infrarotspektren einiger in Tabelle 4.1 aufgeführter Proben im Vergleich. In Klammern hinter dem Namen der Probe ist der Polytyp angegeben. Von den „Hochtemperatur-Produkten“ aus Tabelle 4.1 ist hier nur AJ (alpha) zu Vergleichszwecken dargestellt, da alle ein ähnliches optisches Verhalten zeigen (s. auch Mutschke et al. (1999) [55]). An den Proben (von oben) Starck bis zu der selbst hergestellten Probe Jena-N ist ein Verlauf des Maximums der breiten Plasmonenabsorption zu kürzeren Wellenlängen zu sehen, was auf eine Zunahme der freien Ladungsträger hindeutet.

Im astrophysikalischen Kontext wurde immer wieder diskutiert, ob der Polytyp des SiC anhand seines Phononenbandenprofils unterschieden werden könne [99] [100]. In Kapitel 5 wird darauf noch näher eingegangen und eine Übersicht über die in der astrophysikalischen Literatur bekannten SiC-Spektren mit deren Charakteristika gegeben werden (s. Tabelle 5.1 auf Seite 98). Vorweg sei nur gesagt, daß aus den in Abbildung 4.1 gezeigten Spektren eindeutig hervorgeht, daß die Kristallstruktur weder anhand der Lage des Maximums der IR-Phononenbande, noch an ihrem Bandeprofil zu erkennen ist. Es muß also andere Einflüsse geben, die das optische Verhalten der Teilchen stärker beeinflussen als ihre Kristallstruktur. Wie in Kapitel 2, Abschnitt 2.3.3, diskutiert, spielen hierbei die Partikelmorphologie, die einbettende Matrix, der Agglomerationsgrad und Verunreinigungen eine entscheidende Rolle.

Die meisten Proben wurden im Wellenlängenbereich zwischen 0,2 und 25 μm (200-

2500 nm und $5000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) gemessen, also auch weit außerhalb der Phononenabsorption zwischen 10 und $14 \mu\text{m}$ ($1000 - 715 \text{ cm}^{-1}$), da sie eine sehr breite zusätzliche Bande zeigten, die sich in einigen Fällen vom sichtbaren bis in den infraroten Bereich erstreckt. Diese Absorption wurde in Abschnitt 2.3 theoretisch behandelt und als Plasmonenbande bezeichnet. Die Proben von Jena-N bzw. auch AJ-Whiskers, bis zu Starck besitzen neben der SiC-Phononenbande diese zweite, breite Absorption. Ihr Vorkommen ist also nicht an einen bestimmten Polytypen gekoppelt. Betrachtet man unter diesem Aspekt in der Literatur vorhandene Spektren genauer, so findet man die Plasmonenabsorption auch in anderen gemessenen Spektren [99] [101]. In Abbildung 4.1 fällt auf, daß die Lage dieser Bande von Probe zu Probe variiert. Da sie durch die in der Probe vorhandenen, freien Ladungsträger verursacht wird (s. Abschnitt 2.3.1), deuten die verschiedenen Lagen des Maximums auf unterschiedliche Mengen freier Ladungsträger hin. Für die Proben AJ (beta), Dresden (alpha) und Riga (beta) wurden laut Herstellerangaben in der Elementaranalyse eindeutig Stickstoff nachgewiesen. Die gefundenen Gehalte an Stickstoff betrugen 0,16 Masse % (AJ), 4,2 Masse % (Dresden) und 4,6 Masse % (Riga). In Abbildung 4.1 ist eine qualitative Beziehung zwischen dem Stickstoffgehalt und der Lage der Plasmonenbande zu erkennen. Je höher der Stickstoffgehalt ist, desto kurzwelliger liegt das Maximum der Plasmonenbande. Daraus kann man rückschließen, daß der Einbau von Stickstoff in das Gitter des SiC für die breite Bande verantwortlich ist. Um dies zu überprüfen, wurden im Rahmen der Vorversuche Experimente mit Stickstoff als Puffergas bzw. Ammoniak als Zumischung zu den Reaktionsgasen durchgeführt. Die Ergebnisse hierzu werden im Abschnitt 4.2 erläutert, wo auch auf die bereits in Abbildung 4.1 gezeigten Spektren der selbst hergestellten Proben noch weiter eingegangen werden wird. Ob man die gefundene Beziehung zwischen Stickstoffgehalt und Lage der Plasmonenbande zur quantitativen Analyse des Stickstoffgehaltes nutzen kann, wird in Abschnitt 4.3.2 geprüft.

Bei der Betrachtung des Absorptionsprofils der Phononenbande ist somit neben den morphologischen Einflüssen und den Matrixeffekten gegebenenfalls auch der „Untergrund“ zu berücksichtigen, der durch eine im Wellenlängenbereich überlappende Plasmonenabsorption verursacht wird. Dies trifft in Abbildung 4.1 für die Proben Starck bis Riga zu.

Betrachtet man die in allen Spektren vorhandene SiC-Phononenbande im Bereich zwischen 10 und $14 \mu\text{m}$, fällt die Vielzahl unterschiedlicher Bandenprofile auf. Die Spektren der Proben Jena und Berlin (beides beta), die keine Plasmonenabsorption zeigen sondern nur die Zunahme des Streuverlustes zu kürzeren Wellenlängen, gleichen in ihrem Bandenprofil eher dem eines Hochtemperaturprodukts (exemplarisch AJ (alpha)). Die in Spektren von Hochtemperaturprodukten häufig beobachtete Schulter auf der kurzwelligen Flanke der Phononenabsorption wird in den Spektren der Pyrolyseprodukte von Dresden (alpha) und Berlin (beta) am deutlichsten. Die Ursache der Schulter auf der kurzwelligen Seite der Bande ist im Gegensatz zu jener auf der langwelligen, die durch den Teilchendurchmesser verursacht wird und mit diesem variiert [55], nicht geklärt.

Die Spektren der Proben AJ (beta) und Japan (beta) besitzen eine symmetrische Bande (beachtet man den schräg liegenden Untergrund), während andere Proben

des β -Polytypen in ihrem Spektrum ein unregelmäßigeres Bandenprofil zeigen. So liegt das Absorptionsmaximum für die (beta)-Proben Starck, Dresden, Berlin und Jena langwellig, das der Probe Riga (beta) dagegen kurzwellig der Bandenmitte. Die Lage des Maximums variiert innerhalb der untersuchten Proben zwischen 10,8 und 12,2 μm (berücksichtigt man den Spezialfall AJ-Whiskers sogar bis 12,8 μm). Ein in Abbildung 4.1 durch die Darstellung nicht erkennbares Detail ist die erhöhte Untergrundabsorption der Probe Berlin. Diese wird durch einen Kohlenstoffüberschuß in der Probe verursacht (s. Tabelle 4.1).

Einige Spektren zeigen eine Bande bei etwa 9 μm , die durch eine Si-O-Schwingung verursacht wird. Diese Bande läßt folglich auf einen Sauerstoffanteil im Teilchen schließen. Die ersten in den Vorversuchen produzierten Proben (s. das Spektrum der Probe Jena-N) zeigten die Si-O-Bande direkt nach der Herstellung, weshalb es sich nicht um eine nachträgliche Oxidation durch Exposition der Probe an Luft handeln kann. Der Sauerstoff wird demnach während der Reaktion aus Restsauerstoff eingebaut, der in der Apparatur oder dem Gasversorgungssystem vorhanden ist, da die verwendeten Reinstgase laut Herstellerangaben keinen Sauerstoff enthalten. Um die Verunreinigung der Produkte durch Sauerstoff auszuschließen wurde die Apparatur bei allen folgenden Versuchen mindestens zwölf Stunden evakuiert und das Gasversorgungssystem mit Puffergas gespült.

Durch die hohe Reaktivität der produzierten Nanopartikel, aufgrund ihres großen Oberfläche-Masse-Verhältnisses, kann die Oxidation jedoch auch nachträglich erfolgen. Dies geschieht, wenn die Nanopulver nicht unter Sauerstoffausschluß gelagert werden. In diesem Fall bildet sich eine Oxidschicht auf der Oberfläche der Teilchen, welche in Aufnahmen am hochauflösenden TEM nachgewiesen werden konnte. Es wurde eine amorphe Hülle um das kristalline Teilchen beobachtet und die EDX-

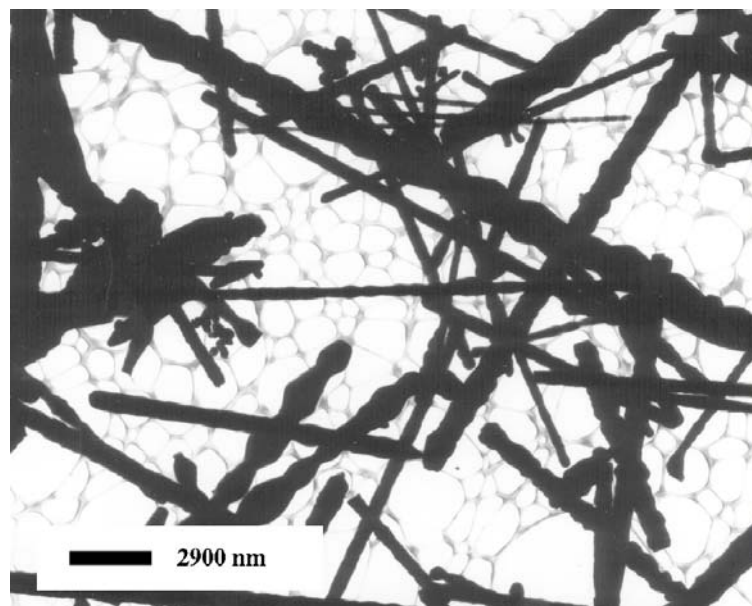


Abbildung 4.2: TEM-Aufnahme der nadelförmigen, kubischen SiC-Whiskers.

Analyse dieser Teilchen ergab einen Sauerstoffgehalt von etwa 5 %. Eine Aufnahme eines Teilchens mit Oxidschicht ist in Abbildung 4.21 in Abschnitt 4.3.1 dargestellt.

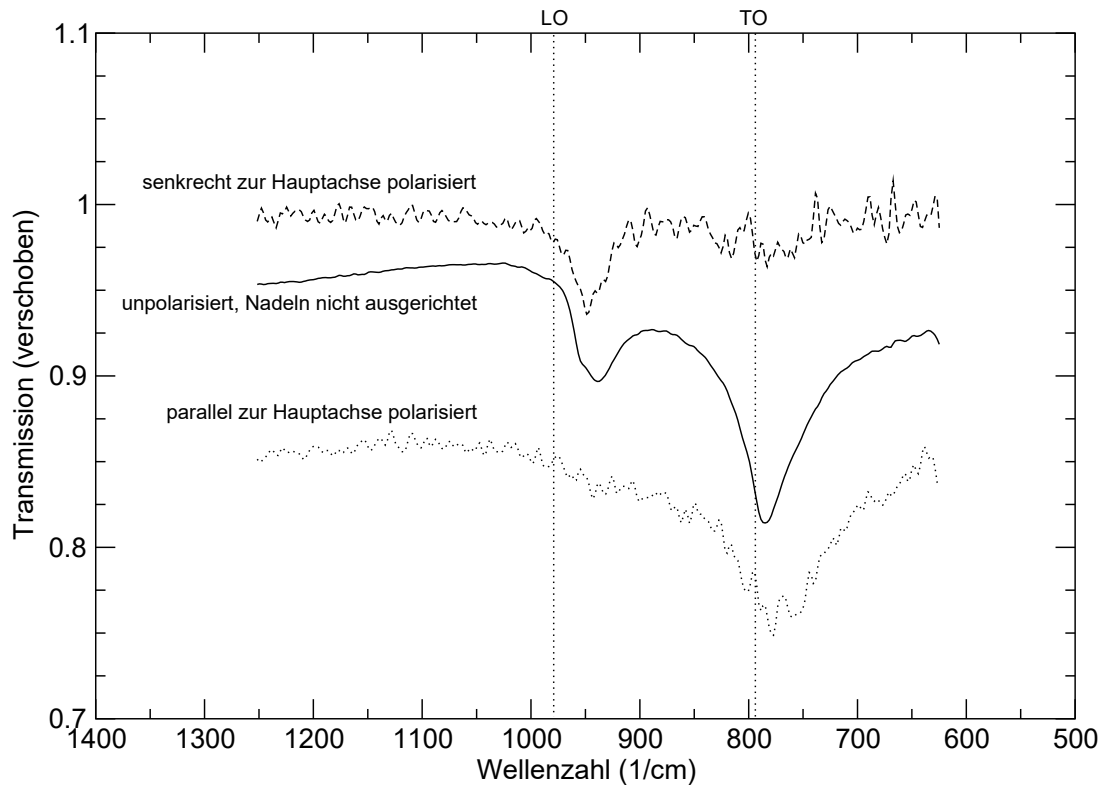


Abbildung 4.3: Polarisierte und unpolarisierte Spektren der Probe AJ-Whiskers im Vergleich. Liniert ist die Messung mit unpolarisierter IR-Strahlung, gestrichelt diejenige mit senkrecht zur Teilchenachse polarisierter Strahlung und gepunktet diejenige mit parallel zur Teilchenachse polarisierter Strahlung dargestellt. Die beiden gepunkteten Vertikalen zeigen die theoretische Position der TO- bzw. LO-Mode.

Das ungewöhnlichste Bandenprofil weist das Spektrum der Probe AJ-Whiskers auf. Bei dieser Probe handelt es sich um einen Spezialfall nadelförmiger Teilchen (s. Abbildung 4.2). Sie wurden bereits in Abschnitt 2.3.3 als Beweis für die Abhängigkeit der Phononenbande von der Partikelform kurz erwähnt. Die kommerziellen, nadelförmigen SiC-Partikel wurden auf einem KBr-Substrat unter einem IR-Mikroskop (Model A 590) ausgerichtet und mit polarisiertem Licht spektroskopiert. Der Meßbereich des verwendeten Mikroskopes beträgt 600 bis 4800 cm^{-1} . Die drei verschiedenen Spektren, einmal mit unpolarisierter (ungeordnete Nadeln in KBr eingebettet), zweitens mit senkrecht zur Teilchenachse und drittens mit parallel zur Achse polarisierter Strahlung aufgenommen, sind in Abbildung 4.3 zu sehen. Sie veranschaulichen wie stark die verschiedenen Längenausdehnungen das Bandenprofil bzw. die Lage der Bande beeinflussen. Bei unpolarisierter IR-Strahlung erhält man eine Doppelbandenstruktur, die beide Dimensionen widerspiegelt. Bei den beiden mit polarisierter

Strahlung aufgenommenen Spektren erhält man jeweils nur eine der Banden. Bei der Messung mit senkrecht zur Hauptachse der Nadeln polarisiertem Licht zeigt sich nur die Bande leicht kurzwellig der Position der LO-Mode (longitudinal-optische), während bei der Messung mit parallel zur Hauptachse polarisiertem Licht nur die TO-Mode (transversal-optische) angeregt wird. Diese Ergebnisse stimmen sowohl in der Lage, als auch in den Intensitätsverhältnissen der beiden Banden gut mit der Theorie (s. Abbildung 2.2 auf Seite 17, „Needle“) überein. Durch diese Messungen kann der gravierende Einfluß der Partikelform auf die Spektren kleiner Teilchen eindrucksvoll demonstriert werden.

4.2 Vorversuche zur LICVD

4.2.1 Siliciumcarbid

Der Vorversuchsreaktor hatte ähnliche Dimensionen und Eigenschaften wie die spätere Pyrolysekammer (s. Abschnitt 3.1). Die Fenster für die Laserein- und -auskopplung bestanden hier nicht aus beschichtetem Zinkselenid (ZnSe) sondern aus Natriumchlorid (NaCl) und anstelle der austauschbaren Düse befand sich auf der sechsten Öffnung ein Blindflansch.

Bei den verwendeten Reaktionsgasen handelt es sich primär um Silan (SiH_4) und Acetylen (C_2H_2), sowie zunächst Argon (Ar), später Helium (He) als Puffergas. Es wurden auch Versuche mit Ammoniak-Beimengung (NH_3) zum Reaktionsgas und Stickstoff (N_2) anstelle von Ar als Puffergas unternommen. NH_3 besitzt, wie auch SiH_4 , Absorptionslinien im Bereich der Laseremission. Die verwendeten Puffergase (auch Kühlgase genannt) Ar, He und N_2 werden durch den Laser nicht angeregt. Der Strahl des CO_2 -Lasers wurde mit der ZnSe-Linse auf den Mittelpunkt der Kammer, zwischen 2 und 5 mm unterhalb des Einlaßstutzens der Reaktionsgase fokussiert. In Versuchen mit unfokussiertem Strahl konnte auch eine Reaktion und die Entstehung von SiC-Teilchen beobachtet werden. Die Reaktion äußert sich in einer orange-gelben „Flamme“ um die Stelle des Laserfokus. In Abhängigkeit von den Versuchsparametern ändern sich das Volumen und die Farbe dieser Flamme. Bei geringem Druck in der Reaktionskammer wird keine Flamme mehr beobachtet, bei Verminderung des C_2H_2 -Anteils im Reaktionsgas wird die Flamme weißer und weniger intensiv.

Zunächst wurde SiC hergestellt und dessen Eigenschaften anhand der dem Filter entnommenen Proben untersucht. Hierfür kamen IR-, UV/VIS- und Raman-Spektroskopie, Röntgendiffraktometrie und Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, HRTEM) zur Anwendung. Es wurde mit unterschiedlichen Verhältnissen der Flußraten von SiH_4 und C_2H_2 experimentiert. Aus einem Verhältnis von SiH_4 zu C_2H_2 von 40 sccm : 40 sccm ergibt sich beispielsweise ein Atomverhältnis von 1 : 2. Diese Molverhältnisse wurden im Bereich von 1 : 2 bis 3 : 2 variiert. Die Zusammensetzung des Produktes ist zumindest qualitativ von der Zusammensetzung des Reaktionsgasgemisches abhängig. Je höher der Acetylenanteil im Gasgemisch ist, desto mehr freier Kohlenstoff entsteht. Dies kann man nicht nur an der Farbe des Produktes erkennen, dessen Farbpalette in Abhängigkeit von den eingesetzten Flußraten

von grün-grau bis schwarz reichte, auch der Untergrund des IR-Spektrums war bei den „schwarzen“ Proben höher, was auf freien Kohlenstoff schließen läßt, da dieser eine Kontinuumsabsorption im infraroten Spektralbereich besitzt. Die Infrarotspektren der erzeugten Kondensate, eingebettet in KBr-Preßlinge, zeigten die erwartete Absorptionsbande der SiC-Gitterschwingung kleiner Partikel mit ihrem Maximum bei 830 cm^{-1} . Eines der erhaltenen Spektren ist exemplarisch in Abbildung 4.7 im nächsten Abschnitt dargestellt. In Abschnitt 4.1 wurde bereits ein anderes dieser Spektren (Jena (beta)) mit denen anderer SiC-Proben verglichen und Unterschiede in der Bandenform diskutiert.

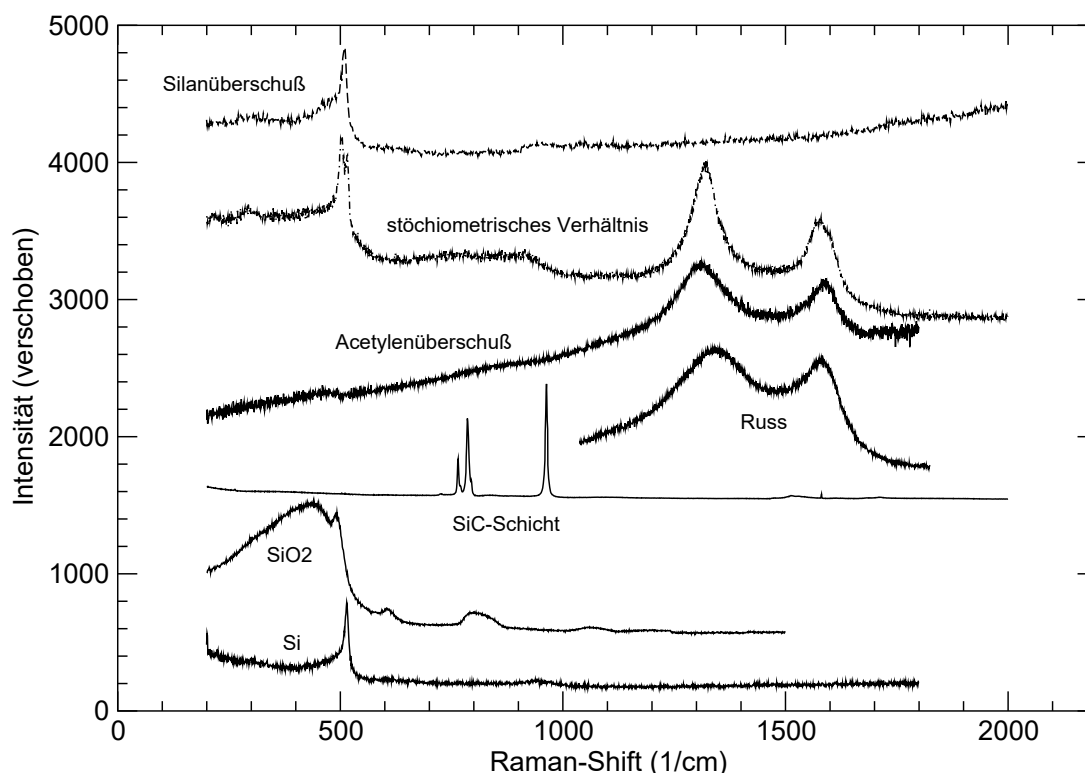


Abbildung 4.4: Raman-Spektren von drei Produkten verschiedener Reaktionsgasmischungen. Silanüberschuß (gestrichelt), stöchiometrisches Verhältnis (strichpunktiert) und Acetylenüberschuß enthalten unterschiedliche Anteile der freien Elemente Silicium und Kohlenstoff. Die Intensitätseinheiten sind beliebig gewählt.

Die Raman-Spektroskopie eignet sich gut zur Feststellung von freiem Kohlenstoff, Siliciumdioxid und freiem Silicium. Alle diese Materialien besitzen mindestens eine raman-aktive Bande, die teilweise IR-inaktiv ist. Die Banden der möglichen Bestandteile sind in Tabelle 4.2 dargestellt. Abbildung 4.4 zeigt die Raman-Spektren der Produkte dreier verschiedener Reaktionsgasmischungen, sowie zum Vergleich die Ramanspektren von einem Flammenruß, einer kristallinen SiC-Schicht, SiO_2 und reinem Si. Die Proben wurden bei Silanüberschuß, bei einem stöchiometrischen SiC-Verhältnis und bei Acetylenüberschuß hergestellt. Die erhaltenen Pulver wurden auf

Tabelle 4.2: Beobachtete raman-aktive Banden und deren Zuordnung zu möglichen Bestandteilen des hergestellten Pulvers. Die Zuordnung erfolgte durch Referenzmessungen verschiedener reiner Materialien.

Bandenlage (cm^{-1})	verursachende Verbindung
~ 505	SiO_2
516,5	Si
~ 605	SiO_2
764	SiC
785	SiC
~ 800	SiO_2
963	SiC
~ 1060	SiO_2
~ 1320	C, ungeordnet
$\sim 1500\text{-}1530$	C, breiter Untergrund
~ 1580	C, graphitisch

ein KBr-Substrat aufgebracht und dort vermessen. KBr besitzt keine raman-aktiven Banden. Aus den Spektren geht hervor, daß neben SiC, welches aufgrund der geringen Durchmesser der Teilchen nur sehr schwer im Ramanspektrum zu erkennen ist, aber im IR-Spektrum eindeutig nachgewiesen wurde, SiO_2 und freier Kohlenstoff in den Produkten enthalten ist. Außerdem zeigen die Spektren, daß der Anteil der Verunreinigungen, wie zu erwarten, von dem Verhältnis der Reaktionsgase abhängig ist. Reines Si ist in der Probe, die bei Silanüberschuß hergestellt wurde, zu erwarten, konnte aber nicht eindeutig nachgewiesen werden, da die SiO_2 -Bande den Bereich der Si-Bande überlagert.

Da die Partikel in der Vorversuchskammer nicht in der Matrix isoliert wurden, konnten über Agglomerationseinflüsse auf das Bandeprofil noch keine Aussagen getroffen werden. Um TEM-Aufnahmen durchführen zu können, wurde das im Filter abgelagerte Material entnommen und in Chloroform dispergiert. Das Partikel-Lösungsmittelgemisch wird in eine Mikropipette gezogen und ein Tropfen des Gemisches auf ein TEM-Netzchen aufgebracht. Die Belegung des Netzchens ist mit bloßem Auge abzuschätzen oder unter einem Lichtmikroskop zu prüfen. Diese Technik wurde später teilweise für die Beschichtung der HRTEM-Netzchen gewählt, wenn im Partikelstrahl der Matrix-Isolation keine ausreichende Beschichtung erreicht wurde. Im linken Bild der Abbildung 4.5 ist zu erkennen, daß die Primärteilchen zu großen Agglomeraten zusammengewachsen sind. Vereinzelt sind größere, dunklere Strukturen zu erkennen, bei denen es sich um freien Kohlenstoff handelt. Das rechte Bild wurde bei höherer Vergrößerung aufgenommen, wodurch die Form der Primärpartikel, die sphärisch bis ellipsoidal sind, besser zu erkennen ist. Regelmäßige Kantenformen wurden nicht beobachtet. In beiden Bildern sieht man, daß sich keine geschlossenen Strukturen, ähnlich denen von Bulk-Material, sondern offene poröse Gebilde formen. Der Teilchendurchmesser der Primärpartikel wurde über mehrere Aufnahmen verschiedener Proben bestimmt und liegt hauptsächlich zwischen 5 und 50 nm, die

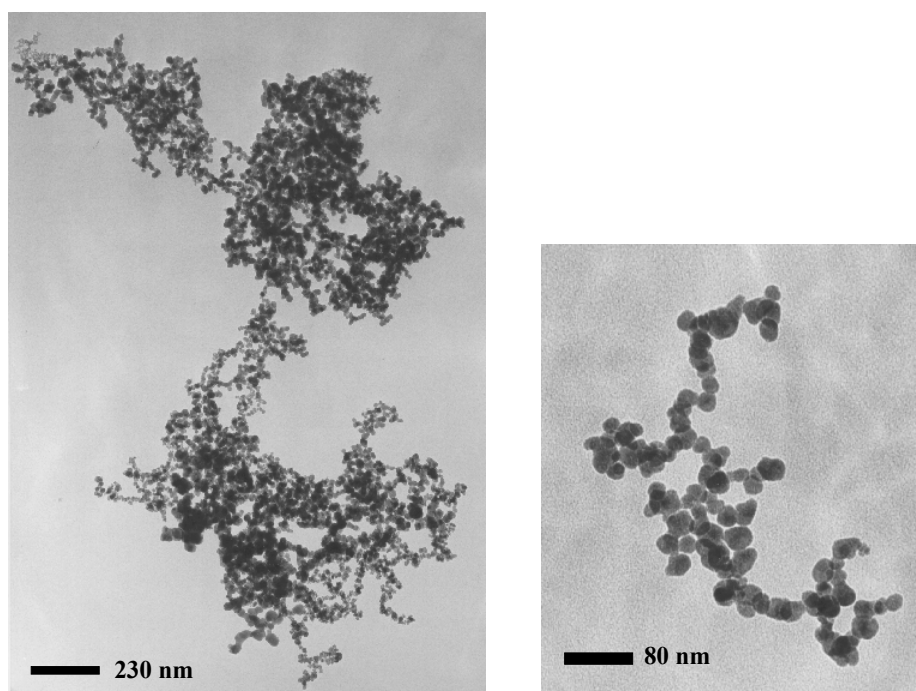


Abbildung 4.5: Hier sind zwei Bilder zu sehen, die von einem TEM-Netzchen, das mit SiC aus einem der Vorversuche belegt wurde, aufgenommen wurden.

meisten Primärteilchen haben Durchmesser von ca. 20 nm.

Das synthetisierte SiC liegt immer in der kubischen Kristallform (β -SiC) vor, wie auch Huiskens et al. (1999) gefunden hatten [41]. Auf HRTEM-Bildern sind Gitterebenen zu erkennen, die vermessen wurden. Der daraus ermittelte Netzebenenabstand entspricht dem des kubischen SiC. Auch den am HRTEM gemessenen Elektronenbeugungsringen konnten eindeutig die Reflexe des β -SiC zugeordnet werden, was Analysen mittels Röntgen-Pulverdiffraktometrie bestätigten. Die kristallinen Bereiche erstrecken sich nicht bis zum Rand, die äußere Schale der Teilchen zeigt keine geordnete Struktur. Dort handelt es sich um einen oxidierten Bereich. Die gemessenen Dicken dieser Oxidschichten werden später anhand der in der Matrix isolierten Proben bzw. derer TEM-Netzchen noch genauer untersucht werden. In Abbildung 4.6 ist exemplarisch für die untersuchten Proben, auch die später in der Matrix-Isolationsapparatur hergestellten, ein Röntgendiffraktogramm zu sehen. Bei den eingezeichneten Linien handelt es sich um die theoretischen Positionen der Reflexe von kubischem SiC. Die zu den abgebildeten Reflexen ($hkl = 111, 200, 220$ und 311 ; von links) gehörenden Netzebenenabstände und Intensitäten können der Tabelle 2.3 in Abschnitt 2.6.1 entnommen werden. Das Verhältnis der Intensitäten stimmt gut mit den theoretischen Verhältnissen überein. Die Elektronenbeugungsbilder und HRTEM-Aufnahmen werden später für das in der Matrix isolierte Material gezeigt und gleichen denen der Vorversuchen, weshalb hier keine Abbildung gezeigt wird.

Mit der EDX-Analyse (engl. energy dispersive x-ray) konnte das Atomzahlverhältnis von Silicium und Kohlenstoff festgestellt werden. Diese Messungen bestätigen einen

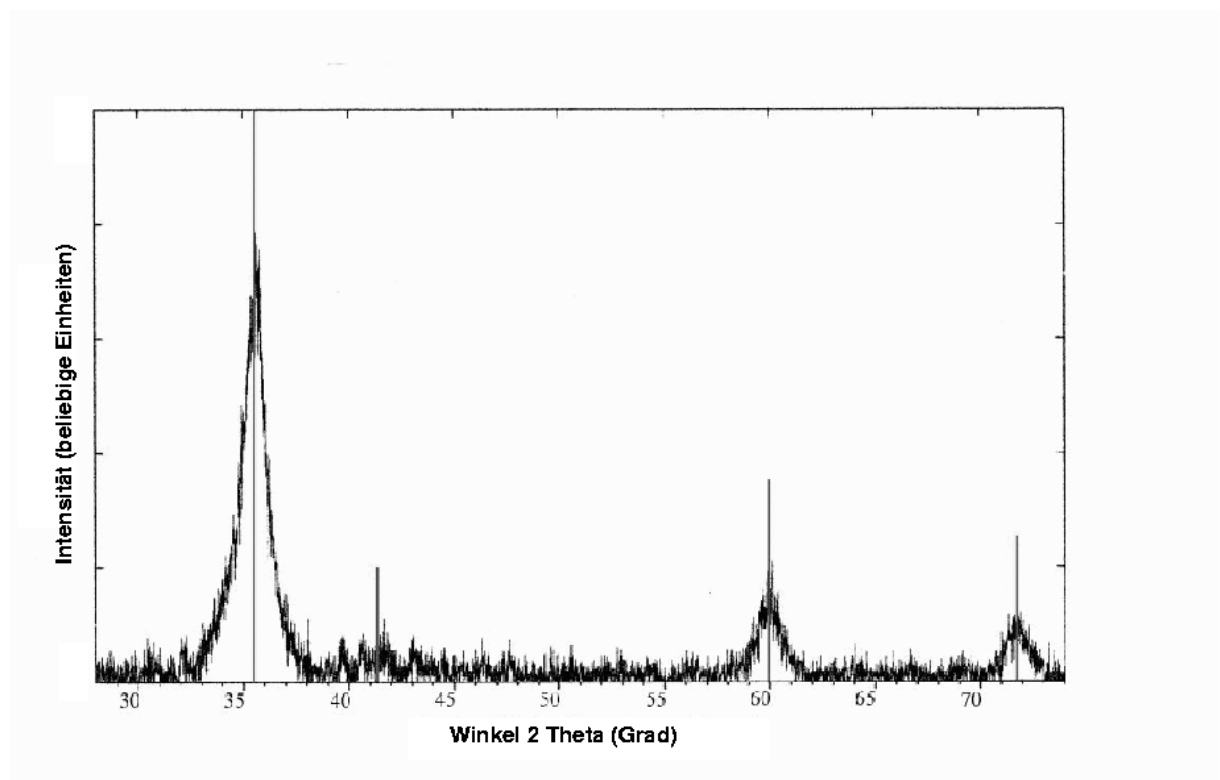


Abbildung 4.6: Das Röntgendiffraktogramm einer SiC-Probe ohne Ammoniakzusatz. Die eingezeichneten Linien geben die Lage und Intensitätsverhältnisse von synthetischem, rein kubisch kristallinem SiC wieder.

leichten Kohlenstoffüberschuß im Produkt bei Flußraten von 30:40 sccm (Atomverhältnisse C:Si = 6:4). Außerdem konnte durch die EDX-Messungen bestätigt werden, daß es sich bei der nicht strukturierten, äußeren Hülle der Teilchen um eine passivierende Oxidschicht handelt. Der Sauerstoffgehalt der obigen Probe betrug 4,8 %. Die EDX-Ergebnisse dokumentieren, daß die Elementarverhältnisse von Si:C der Reaktionsgase gut in der späteren Partikelanalyse wiedergegeben werden. Dieses Ergebnis spricht für eine gute Umsetzung des Acetylens, obwohl es durch Stoßanregung zur Reaktion gebracht werden muß. Später wurde hauptsächlich bei einem stöchiometrischen Verhältnis der Elementarzusammensetzung der Reaktionsgase mit einer Flußrate C_2H_2 : SiH_4 von 1:2 gearbeitet, um ein Elementarverhältnis von 1:1 im Produkt zu erhalten.

Eine weitere Möglichkeit der Analyse der elementaren Zusammensetzung besteht in der konventionellen Verbrennungselementaranalyse (CHONS). Diese gestaltete sich jedoch schwierig, da es sich bei SiC um ein hochschmelzendes Produkt handelt, dessen vollständige Verbrennung zweifelhaft ist. Um genaue Ergebnisse zu erhalten, muß die Probe vollständig unter Sauerstoff verbrennen, damit die Gase CO_2 , H_2O und NO_2 im quantitativ richtigen Verhältnis detektiert werden. Bei den untersuchten Proben kam es durch unvollständige Verbrennung zu einem kontinuierlichen Ausgasen während der Analyse. Wird nach einiger Zeit immer noch eines oder mehrere der Gase detektiert, liefert das Gerät eine Fehlermeldung und bricht die Messung ab. Dieser Fall ist bei den hergestellten SiC-Proben eingetreten. Zunächst wurde versucht dem zu begegnen, indem durch Zusatz des Katalysators Vanadiumpentoxid (V_2O_5) bzw. einer zusätzlichen O_2 -Dosierung die Oxidation erleichtert werden sollte. Aber auch bei den so präparierten Proben konnte die vollständige Verbrennung

nicht erreicht werden.

Um ungefähre Angaben zur Elementarzusammensetzung zu erhalten, wurde nach dem Abbruch der Messung erneut gestartet und der „Blindwert“ gemessen. Das heißt, es wurde keine neue Probe eingebracht, sondern das weitere Ausgasen der noch nicht vollständig oxidierten Probe beobachtet. Mit dieser Methode konnte über mehrere Analysen ein aufsummierter Wert der Gehalte angegeben werden. Zu beachten ist allerdings, daß in der Zeit zwischen den Analysen die Gase nicht detektiert werden und damit die angegebenen Werte einen unteren Grenzwert angeben. Die Ergebnisse der Analysen sind in Tabelle 4.3 dargestellt.

Tabelle 4.3: Verbrennungselementaranalyse (CHONS) von verschiedenen Proben, hergestellt mit drei unterschiedliche Reaktionsgasmischungen. Die Proben 1, 2 und 3 stammen von Produkten aus der Laserpyrolyse. A und B bezeichnen Analysen der Proben aus Berlin und Plasmachem, an denen die CHONS-Analysemethode hinsichtlich ihrer Reproduzierbarkeit, also ihrer Zuverlässigkeit, getestet werden sollte. Bei allen A- und den beiden B-Proben handelt es sich je um dieselbe Probe und gleiche Analysenbedingungen. „n.n.“ bedeutet nicht nachweisbar.

Nr.	C ₂ H ₂ :SiH ₄ bzw. Name	C (At.%)	C (Gew.%)	H (Gew.%)	N (Gew.%)
1	30:40	50,3	30,2	0,76	n.n.
2	20:40	41,7	25,0	0,74	n.n.
3	10:40	24,8	14,9	0,38	1,50
A1	Berlin	58,3	35,0	–	–
A2	Berlin	55,8	33,5	–	–
A3	Berlin	65,0	39,0	–	–
B1	Plasmachem	37,7	22,6	–	–
B2	Plasmachem	33,0	19,8	–	–

Die Proben 1, 2 und 3 spiegeln in ihrem nachgewiesenen Kohlenstoffgehalt qualitativ die eingesetzte Menge an Acetylen wider. Bei konstantem Einsatz des Silans von 40 sccm und abnehmendem Anteil an Acetylen von 1 nach 3 nimmt auch der nachgewiesene Kohlenstoffgehalt ab. Bei den Proben 1, 2, 3 und Plasmachem wurde der Kohlenstoff über mehrere Analysen detektiert. Silicium kann mittels dieser Analysemethode nicht nachgewiesen werden. Es muß zur Abschätzung des Elementarverhältnisses davon ausgegangen, daß es sich bei der Differenz zu 100 At.% um Si handelt. Somit ergibt sich für die Elementarverhältnisse der Probe 2 ein Kohlenstoffgehalt von 41,7 At.% und ein Siliciumgehalt von 57,6 At.%. Zieht man in Betracht, daß Sauerstoff mit einem Gehalt von etwa 5 At.% in der Probe vorliegen wird, dies ist die Nachweisgrenze für die Si-O-Schwingung im IR-Spektrum und der Wert der EDX-Analyse von Teilchen mit Oxidoberflächenschicht, ergibt sich Si zu etwa 53 At.%. Da es sich bei dem angegebenen Kohlenstoffgehalt um einen unteren Grenzwert handelt und das Atomzahlenverhältnis Si:C dieser Probe nach den o.g. Betrachtungen bei 53:42 liegt, befindet sich diese Probe nahe des theoretischen stöchiometrischen Verhältnisses, was bei den anderen beiden Proben nicht der Fall

ist ($\text{Si}:\text{C}_1 = 44:50$ und $\text{Si}:\text{C}_3 = 70:25$, beides ohne Berücksichtigung der Tatsache des unteren Grenzwertes für den Kohlenstoffgehalt).

Die Ergebnisse der Elementarverhältnisse für die Proben anderer Hersteller (hier Plasmachem und Berlin) zeigen, daß die Probe aus Berlin scheinbar gut zu verbrennen war, da die Gehalte in einer einzigen Analyse bestimmt werden konnten. Der bestimmte Kohlenstoffüberschuß stimmt hier auch mit den Angaben des Herstellers überein. Die Probe Plasmachem dagegen verhält sich wie die von mir hergestellten Proben. Eine Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in einer einzigen Messung war nicht möglich. So ergibt sich z.B. der resultierende Wert des Kohlenstoffgehaltes von 22,6 Gew.% für die Probe B1 aus der Summe von drei aufeinanderfolgenden Analysen, die 16,9; 5,4 und 0,3 Gew.% C ergaben.

Aus den genannten Gründen dienen die Werte der CHONS-Analyse nur als Anhaltspunkte für die Einstellung des Verhältnisses der Reaktionsgase. Unter Berücksichtigung der Tatsache, daß die angegebenen Kohlenstoffgehalte Mindestwerte sind und Kohlenstoff im Infrarotspektrum einen Untergrund erzeugt, während Silicium keinen Einfluß auf das Spektrum hat, ergibt sich daraus, daß ein Arbeiten mit leichtem Siliciumüberschuß nützlich ist. Wie schon in den Absätzen über die Raman- und EDX-Analyse beschrieben, wurde aus diesem Grund für die meisten Versuche in der Matrixisoliationsapparatur ein Reaktionsgasverhältnis von ($\text{C}_2\text{H}_2:\text{SiH}_4$) 20:40, also ein Atomverhältnis von 1:1 eingesetzt.

4.2.2 Ammoniakzusatz

Nachdem bei verschiedenen kommerziellen Proben eine Plasmonenabsorption festgestellt werden konnte (s. Abschnitt 4.1), die durch freie Ladungsträger verursacht wird (s. Abschnitt 2.3.3), war hier zu untersuchen, ob diese Bande durch Stickstoffeinbau reproduziert werden kann.

Zunächst wurden Versuche der Synthese unter Stickstoff anstelle von Argon als Puffergas durchgeführt. Während der Reaktion war kein Unterschied zu erkennen, auch im IR-Spektrum (s. Abbildung 4.7) konnte keine Plasmonenbande festgestellt werden, woraus geschlossen wurde, daß Stickstoff nicht durch Stöße mit Silan dissoziiert werden kann. Aus diesem Grund wurden die nächsten Versuche mit dem Reaktionsgas zugesetztem Ammoniak und erneut Argon als Kühlgas unternommen. Der Vorteil dieser Methode liegt in der Absorptionsbande des Ammoniaks im Emissionsbereich des Lasers, weshalb davon ausgegangen werden kann, daß Ammoniak dissoziiert wird und somit auch sicher eingebaut werden kann. Die Flußrate lag zunächst bei etwa 10 % von der des Silans. Dies bedeutet unveränderte Flußraten von 1000 sccm Argon, 40 sccm Silan, 20 sccm Acetylen und zusätzlich 4 sccm Ammoniak. Die Atomverhältnisse betragen demnach $\text{Si} = 1$, $\text{C} = 1$, $\text{N} = 0,1$. Für Stickstoff war zunächst fraglich, in welchen Mengen er eingebaut werden könnte. Dies mußte durch Analysen untersucht werden. Sollte sich dabei herausstellen, daß der eingesetzte Anteil von Stickstoff stark vom analytisch bestimmten Anteil in den Proben abweicht, muß man später die Flußraten für Ammoniak entsprechend verändern.

Für die gleichmäßige Dissoziation von Silan und Ammoniak sollte die Emission des

Lasers bei $934,9\text{ cm}^{-1}$ (10P30-Linie des CO_2) gewählt werden. Bei dieser Linie hat Silan einen wesentlich geringeren Absorptionsquerschnitt als bei der 10P20-Linie des Lasers, dafür sind aber der des Silans und der des Ammoniaks gleich.

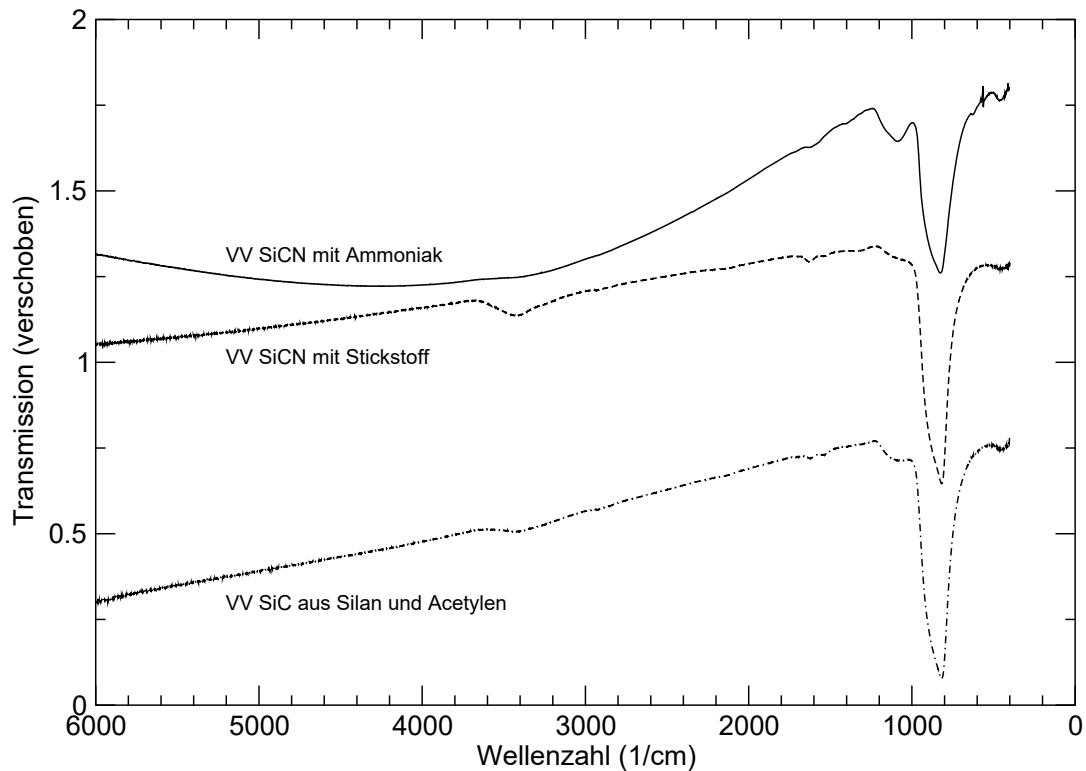


Abbildung 4.7: Hier sind die IR-Spektren von drei unterschiedlichen Vorversuchsproben gegenübergestellt, die mit verschiedenen Reaktionsgasmischungen hergestellt wurden.

Da bei der Laseremission bei $934,9\text{ cm}^{-1}$ keine Flamme gesehen wurde und keine Partikelproduktion nachgewiesen werden konnte, wurde wieder die auch schon für reines SiC verwendete Linie bei $970,5\text{ cm}^{-1}$ eingestellt. Die Ursache hierfür liegt in der zu geringen Absorption von Ammoniak und Silan bei der 10P30-Linie des Lasers und/oder in der zu geringen Leistung des verwendeten Lasers. Nach Einstellung der auch für SiC verwendeten 10P20-Linie war wieder eine Flamme zu erkennen und die Partikelproduktion nachweisbar. Der Nachteil dieser Linie ist die nahezu ausschließliche Anregung von Silan, während Ammoniak, genau wie Acetylen, über Stöße angeregt werden muß.

Die erwartete, breite Plasmonenbande im nahen und mittleren Infrarot wurde bei den unter Ammoniakzusatz hergestellten Proben gefunden (s. Abbildung 4.7). Die Annahme, daß Stickstoffeinbau eine Ursache für das Auftreten dieser breiten Absorptionsbande sein kann, wurde somit bestätigt. In bestimmten Fällen kann sich die Absorption durch freie Ladungsträger auf die Form der Gitterschwingungsbande (s. Ab-

bildung 4.1, vor allem die Proben: Japan, AJ- β und Starck) auswirken. Der Zusammenhang zwischen Stickstoffgehalt und Lage bzw. Intensität der Bande wurde unter anderem ein Gegenstand für Untersuchungen mit der Matrix-Isolationsapparatur.

Die Probe, welche in Abbildung 4.7 das unterste Spektrum zeigt, wurde bei einem Reaktionsgasverhältnis von 20 sccm Acetylen zu 40 sccm Silan, also dem stöchiometrischen Verhältnis, hergestellt. Die Probe, von der das mittlere Spektrum stammt, wurde bei dem gleichen Acetylen/Silan-Verhältnis, aber mit Stickstoff anstelle von Argon als Puffergas synthetisiert. Das oberste der drei Spektren stammt von einer Probe, die wieder bei demselben Acetylen / Silan-Verhältnis, aber unter Zusatz von 4 sccm Ammoniak (das entspricht, bezogen auf die vorhandenen Anteile Si und C, 5 At. % Stickstoff) produziert wurde.

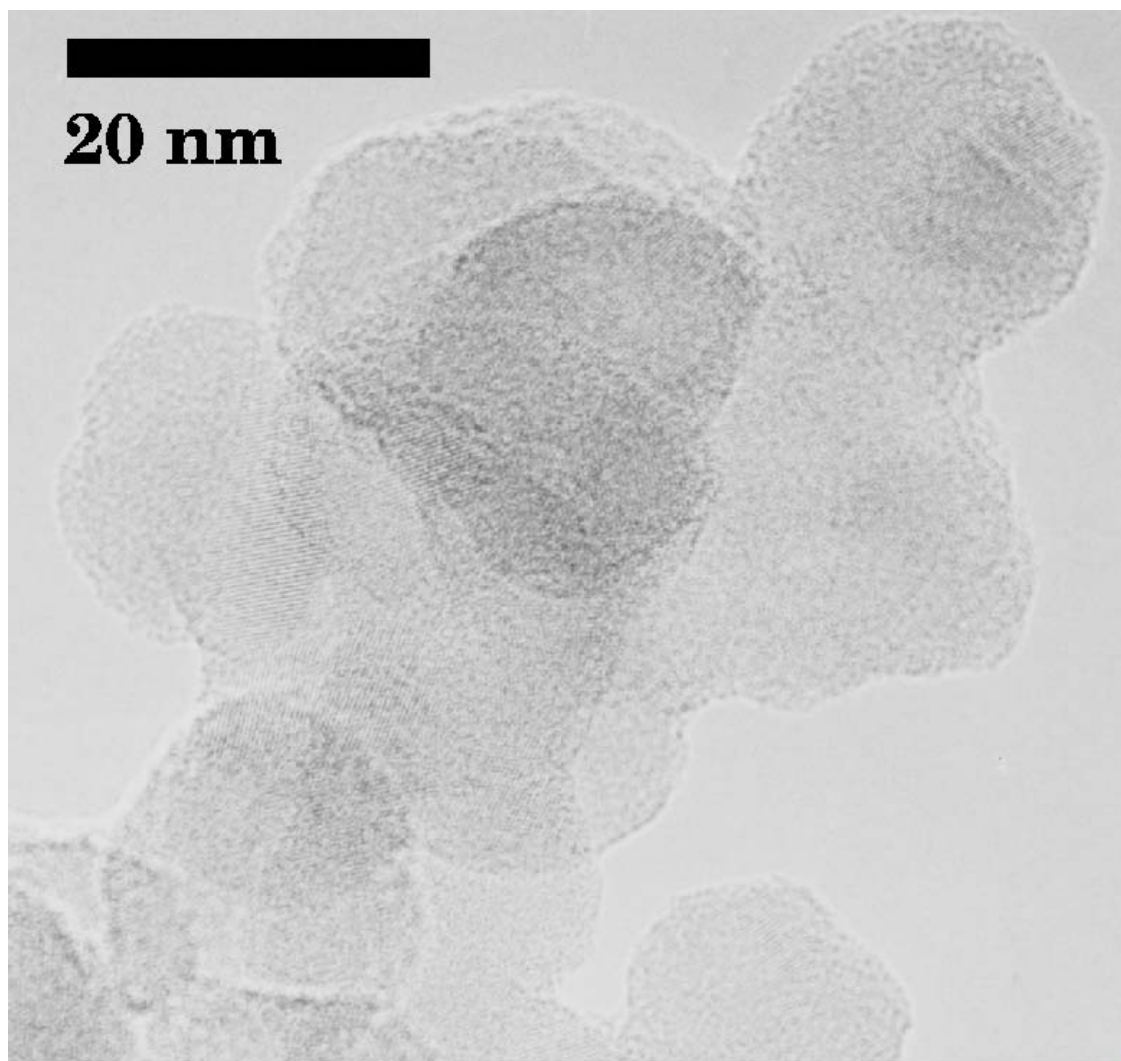


Abbildung 4.8: Die HRTEM-Aufnahme eines Agglomerates aus SiC:N-Teilchen. In einigen Bereichen des Agglomerates sind parallel geordnete Strukturen zu erkennen, sogenannte Netzebenen.

Die TEM-Aufnahmen der erzeugten Proben zeigen, daß sich die Teilchenform und

-größe nicht von der des zuvor hergestellten SiC-Pulvers unterscheidet. Die HRTEM-Aufnahme in Abbildung 4.8 stammt von der Probe, deren Spektrum in Abbildung 4.7 zu sehen war und die bei Zusatz von 4 sccm Ammoniak zum Reaktionsgas hergestellt wurde. Für das Aufbringen der Probe auf das TEM-Netzchen wurde dieselbe Technik wie schon für die SiC-Proben verwendet. In Abbildung 4.8 kann man deutlich die Gitterlinien als parallele Strukturen erkennen. Der Abstand zwischen diesen parallelen Linien wird als Netzebenenabstand bezeichnet. Die Aufnahmen wurden im Scherzer-Fokus, einem leichten Unterfokus aufgenommen, da bei dieser Technik vorhandene Netzebenen besser hervortreten. Möchte man eine Probe nach Netzebenen untersuchen, so ist besondere Sorgfalt geboten, da ein vorhandener Astigmatismus (eine Täuschung, die ausgerichtete Strukturen erzeugt) leicht den Anschein von Netzebenen erwecken kann. Der Astigmatismus wurde vor den Aufnahmen korrigiert. Aufgrund der Dicke des Agglomerates können die Netzebenen nicht für alle Teilchen gleichzeitig beobachtet werden, da sich nur die Teilchen einer zum Elektronenstrahl vertikalen Ebene im Scherzer-Fokus befinden. In Abbildung 4.8 ist dies für die oberste Lage der Teilchen des Agglomerates der Fall. Die scheinbar ungeordnete Struktur der unteren Lagen deutet nicht auf amorphe Teilchen hin, da bei einer Veränderung des Fokus in diesen Teilchen Netzebenen erscheinen. Die Vermessung der abgebildeten Netzebenen ergab, daß alle den gleichen Abstand aufweisen. Dieser Abstand konnte dem 111-Reflex des kubischen SiC von $2,51 \text{ \AA}$ zugeordnet werden. Andere Netzebenenabstände wurden nicht gefunden. Die unter Ammoniakzusatz hergestellten Proben unterschieden sich also nicht von denjenigen, die ohne Ammoniakzusatz produziert wurden. Beide weisen kubisch kristallines SiC auf.

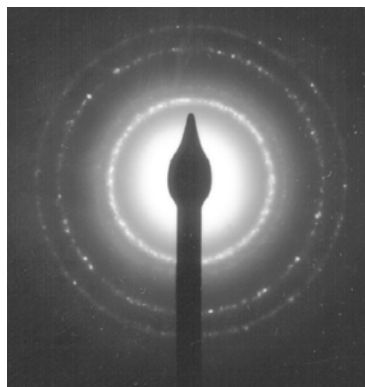


Abbildung 4.9: Das Elektronenbeugungsbild des in Abbildung 4.8 dargestellten Bereiches. Die Berechnung des Netzebenenabstandes aus den entstandenen Beugungsringen ergab die Abstände $2,5$; $2,2$; $1,5$ und $1,3 \text{ \AA}$ der Reflexe 111, 200, 220 und 311 für kubisches SiC.

In Abbildung 4.9 ist das Elektronenbeugungsbild der in Abbildung 4.8 zu sehenden Probe dargestellt. Für die Beugungsringe wurden die zugehörigen Netzebenenabstände bestimmt. Die dargestellten Ringe konnten von innen nach außen den 111, 200, 220 und 311 Reflexen des β -SiC mit den Netzebenenabständen $2,5$; $2,2$; $1,5$ und $1,3 \text{ \AA}$ zugeordnet werden. Dieses Verfahren wurde an mehreren Stellen dieser und anderer Proben durchgeführt. Jede dieser Analysen zeigte kubisch kristallines SiC.

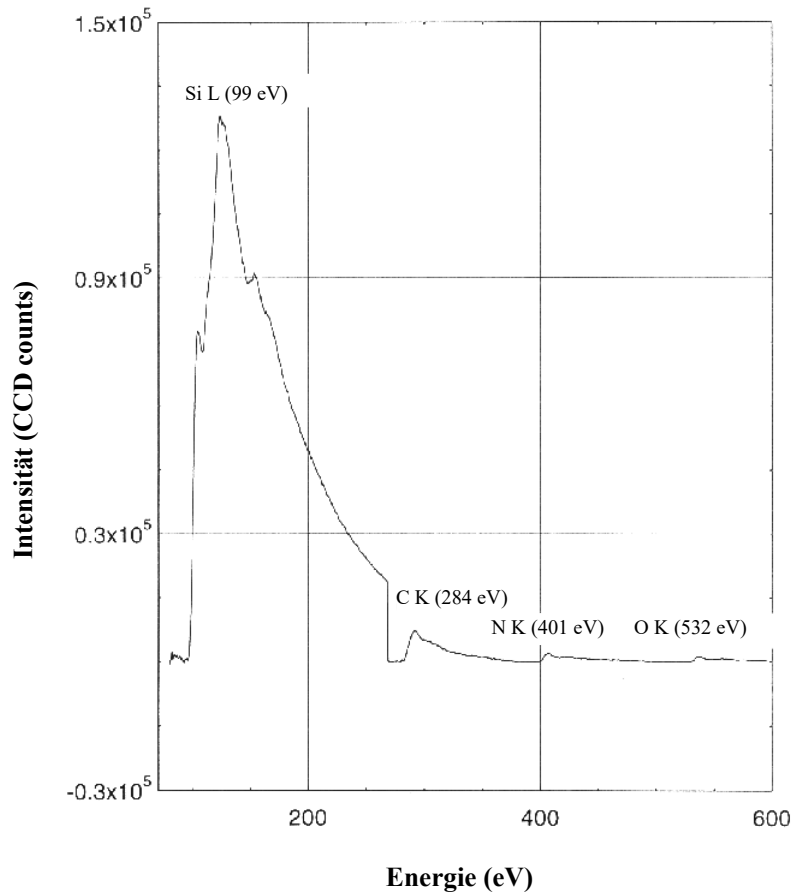


Abbildung 4.10: Darstellung der Bandkanten der detektierten Elemente für die quantitative EELS-Analyse. Die Kluft zwischen der Si und der C-Kante deutet auf Inhomogenitäten der Schichtdicke hin.

Bei EELS-Messungen einer Si/C/N-Probe, hergestellt mit einem Atomverhältnis von Si : C : N = 6 : 4 : 3, wurden die Si_L-, C_K-, N_K- und O_K-Bandkanten identifiziert und daraus die elementare Zusammensetzung der Probe bestimmt. Die Ergebnisse der quantitativen Analyse sind in Tabelle 4.4 zu sehen. In Analyse 1 reichte der gewählte Bereich nicht aus, um die O_K-Bandkanten quantitativ zu vermessen. Allerdings gelang in dieser Analyse die Untergrundkorrektur, die sich bei quantitativen EELS-Analysen immer sehr schwierig gestaltet. In Analyse 2 war es möglich, den Sauerstoff quantitativ zu messen. Diese Probe war durch längere Lagerung stark oxidiert, jedoch liegt hier der Wert für den Kohlenstoffgehalt zu niedrig, da der Untergrund an der C_K-Kante nicht gut angepaßt werden konnte. Verantwortlich dafür sind Schichtdickeninhomogenitäten, die eine exakte Korrektur verhindern. Ein Hinweis für die Inhomogenität der Schichtdicke der Probe ist die in der Abbildung erkennbare Kluft zwischen den Kanten des Si und des C. Setzt man bei der Probe voraus, daß sehr wenig oder kein freies Silicium vorhanden ist, sondern Si sämtlich in SiC gebunden ist, kann man eine Abschätzung des Fehlers durch die schlechte Untergrundkorrektur vornehmen. Der Siliciumanteil ist definitionsgemäß eins. Berücksichtigt man seine vier Valenzelektronen und multipliziert man mit diesen, so ergibt sich ein „Valenz-

Tabelle 4.4: Ergebnis der quantitativen EELS-Analyse. Die Gehalte beziehen sich jeweils auf den Siliciumanteil. Der Fehler für Analyse 1 liegt durch die schlechte Untergrundkorrektur bei etwa 15 %. Wie man an dem hohen Sauerstoffanteil sehen kann (Analyse 2), war diese Probe durch längere Lagerung stark oxidiert. Weitere quantitative EELS-Analysen konnten nicht durchgeführt werden, da das zweite benutzte HR-TEM nicht die Möglichkeit dazu bot.

Element	Verhältnis Element / Si
Analyse 1	
Si	1
C	0,64
N	0,14
O	n.n.
Analyse 2	
Si	1
C	$0,32 \pm 0,045$
N	$0,17 \pm 0,024$
O	$0,25 \pm 0,035$
C (berechnet)	$0,71 \pm 0,135$

elektronenanteil“ von 4. Analog ergibt sich für Kohlenstoff ein „Valenzelektronenanteil“ von $1,28 \pm 0,18$. Stickstoff besitzt zwar fünf Valenzelektronen, von denen drei zur Bildung von Bindungen zur Verfügung stehen, jedoch wird er wie Kohlenstoff an dessen Stelle in das Kristallgitter eingebaut. Deshalb muß auch für N die Anzahl von vier Valenzelektronen angenommen werden, da das fehlende in einem Defekt resultiert bzw. das fünfte ein freies Elektron wird. Daraus erhält man für N einen „Valenzelektronenanteil“ von $0,68 \pm 0,1$. Für Sauerstoff mit 6 Valenz-, bzw. 2 zur Bildung von Bindungen zur Verfügung stehenden Elektronen ergibt sich ein „Valenzelektronenanteil“ von $0,5 \pm 0,07$. Rechnet man nun den „Valenzelektronenanteil“ des Siliciums gegen die Summe der anderen Anteile auf, so ergibt sich ein fehlender „Valenzelektronenanteil“ auf Seiten der elektronegativen Partner des Siliciums von $1,54 \pm 0,35$ „Valenzelektronenanteile“. Dieser fehlende Anteil könnte durch freies Silicium oder größere Anteile von C, N oder O kompensiert werden. Freies Silicium wurde im Ramanspektrum dieser Probe nicht gefunden, weshalb dies keine Kompensationsmöglichkeit darstellt. Setzt man also voraus, daß die Ursache hierfür in der schlechten Untergrundkorrektur für die C_K -Kante liegt, so ergäbe sich ein Anteil von Kohlenstoff von $0,71 \pm 0,135$ Si/C. Der in Analyse 1 gemessene Anteil an Kohlenstoff paßt sehr gut zu dem theoretisch berechneten. Es scheint somit bestätigt, daß es sich bei der elementaren Zusammensetzung des Produkts in etwa um $(\text{Si}_1\text{C}_{0,65}\text{N}_{0,15}\text{O}_{0,2})_n$ handelt. In Anbetracht des eingesetzten Verhältnisses von $(\text{Si}_6\text{C}_4\text{N}_3)_n$ kann man erkennen, daß Stickstoff im Vergleich zu Kohlenstoff proportional weniger eingebaut wird. Genauer gesagt ergibt sich für eine Einbaurate des Siliciums von 100 % diejenige für Kohlenstoff und Stickstoff zu 97 % und 30 %. Dieses Resultat bestätigt nochmals die Annahme, daß es sinnvoll ist ein stöchiometrisches Verhältnis der Re-

aktionsgase einzusetzen, um möglichst reines SiC zu erhalten. Möchte man aber Stickstoff einbauen, so muß im Reaktionsgas ein Überschuß an Ammoniak gewählt werden.

Da im astrophysikalischen Kontext Silicium zu einem der Hauptkandidaten als Träger der ERE (engl. extended red emission) avancierte [102] [103] [104] [105], wurde einmal auch die Photolumineszenz (PL) der hergestellten SiC-Nanopartikel gemessen. Verwendet wurden Partikel mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm, die kleinsten besaßen Durchmesser von etwa 5 nm, die größten von etwa 30 nm. Diese Probe zeigte keinerlei nachweisbare PL im Bereich 400 bis 800 nm, d.h. die Effizienz der PL für SiC-Nanopartikel mit den angegebenen Durchmessern ist $\leq 0,01\%$. Bestrahlt wurde die Probe mit einem Laser der Wellenlänge 326 nm. Auch Messungen an Teilchen, die zunächst mit Flußsäure (HF) behandelt wurden um eine evtl. vorhandene Oxidschicht zu entfernen, zeigten keine nachweisbare PL.

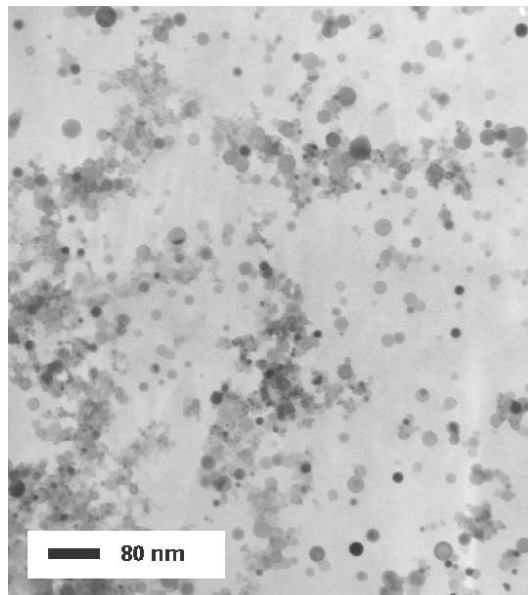


Abbildung 4.11: TEM-Aufnahme einer zu Vergleichszwecken hergestellten reinen Siliciumprobe. Die Vergrößerung ist sehr hoch, so daß man die äußere Struktur der Einzelpartikel erkennen kann. Diese zeigen teilweise sechseckige Kornformen.

Zum Vergleich wurde auch einmal reines Silicium hergestellt. Silicium besitzt im infraroten Spektralbereich keine Banden, was im Spektrum dieser Probe bestätigt wurde. Dieser Versuch wurde unternommen, um die Agglomerationsgrade von SiC bzw. SiC:N mit denen von Si bei gleichen Versuchsparametern zu untersuchen. In Abbildung 4.11 ist eine TEM-Aufnahme des im Strahl beschichteten Netzchens zu sehen. Im Vergleich zu SiC, SiC:N und Si₃N₄ sind die Teilchen wesentlich weniger agglomeriert. Die Ursache dafür konnte nicht festgestellt werden. Regelmäßige Kornformen, wie die in der Abbildung erkennbaren, wurden für SiC und SiC:N nicht beobachtet.

4.3 Experimente mit der Matrix-Isolationsapparatur

Mit der in Kapitel 3 beschriebenen Apparatur wurde zunächst die Wachstumsrate der Matrizen bei definierten Flußraten des Matrixgases durch interferometrische Messungen bestimmt, da eine Kenntnis des Schichtwachstums notwendig ist, um durch Mehrfachreflexion in der Matrix auftretende Interferenzen zu minimieren und die Flußrate des Matrixgases der Entstehungsrate der Partikel anzupassen. Als Substrate wurden KBr-Fenster verwendet. Die Bestimmung erfolgte mit einem Helium-Neon-Laser, der bei einer Wellenlänge von 633 nm emittiert. Die Mehrfachreflexionen in der Matrix wurden als Interferenzstrukturen in der reflektierten Strahlung beobachtet. Die dadurch erhaltenen interferometrischen Daten ergaben eine Wachstumsrate von 100 nm pro 0,15 sccm eingelassenen Matrixgases. Da eine Verdünnung von etwa 1:500 benötigt wird, um in die Matrix eingebettete Teilchen als isoliert betrachten zu können, ergibt sich mit der abgeschiedenen Partikelrate eine dazugehörige minimale Flußrate des Matrixgases. Die benötigte Schichtdicke der Matrix liegt für 60 nm abgeschiedenem SiC bei $30\text{ }\mu\text{m}$. Eine Matrix einer Dicke bis zu $100\text{ }\mu\text{m}$ ist nahezu vollständig durchsichtig für IR-Strahlung und besitzt lediglich einen Transmissionsverlust von etwa 4 % im Bereich der SiC-Phononenabsorption.

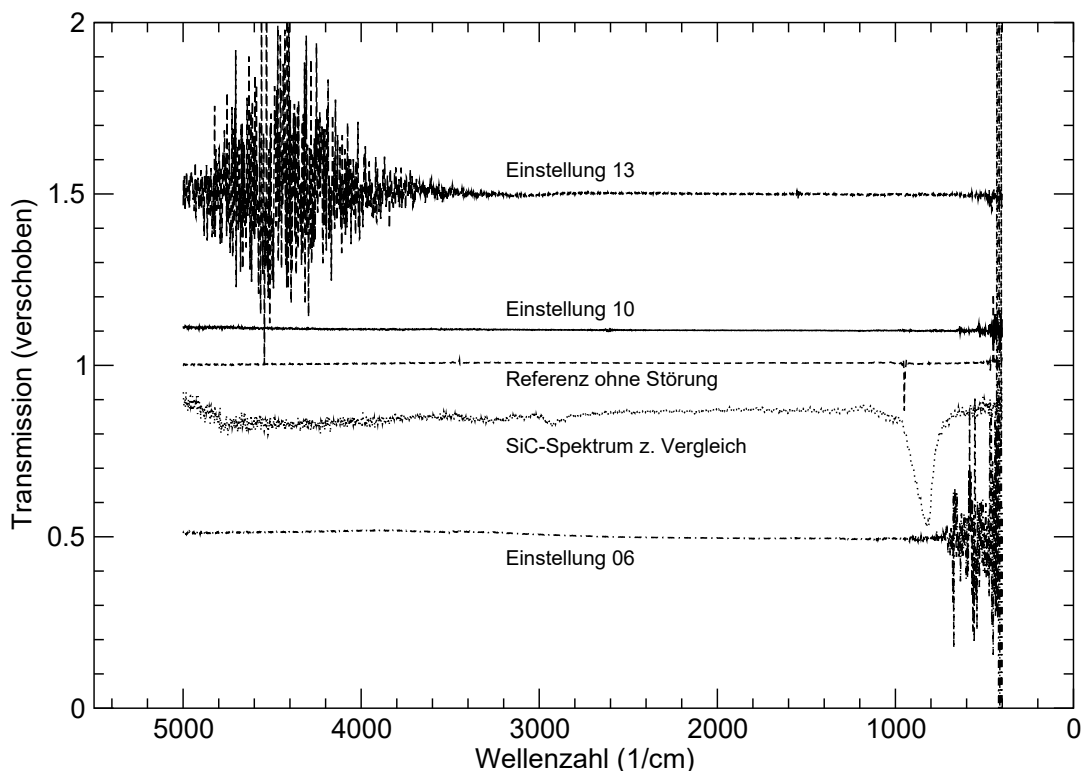


Abbildung 4.12: Einfluß der Vibrationen des Kompressors auf das gemessenen IR-Spektrum.

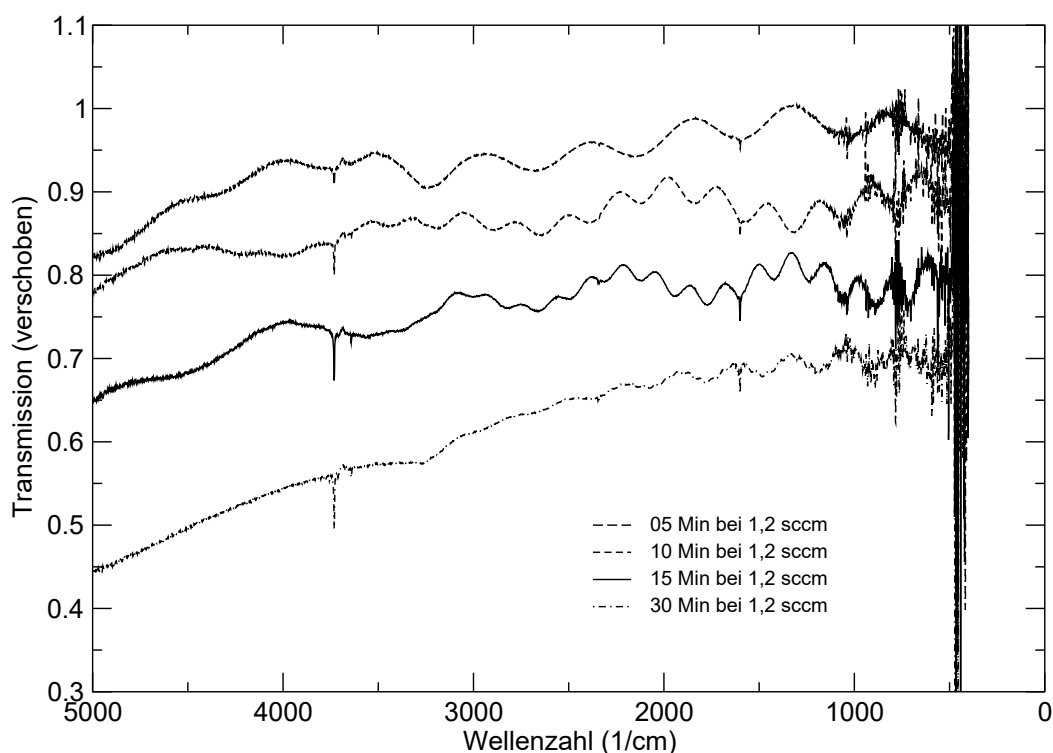


Abbildung 4.13: Interferenzen durch Mehrfachreflexionen in der Matrixschicht. Die Spektren zeigen die Veränderung der Interferenzen durch eine Zunahme der Matrixschichtdicke. Das erste Spektrum wurde nach 5 minütigem Fluß des Matrixgases mit 1,2 sccm aufgenommen. Die gegebene Flußrate entspricht einem Schichtdickenwachstum der Matrix von 800 nm/min. Damit erhält man nach 5 Minuten eine Matrixschichtdicke von 4 μm . Analog dazu ergeben sich die folgenden Schichtdicken für 10, 15, 30 minütigem Fluss von 1,2 sccm Matrixgas zu 8 μm , 12 μm und 24 μm .

Bei ersten spektroskopischen Messungen mit laufendem Kryostaten wurde festgestellt, daß die durch die Kopplung der Apparatur mit dem IR-Spektrometer übertragenen Schwingungen sich als Störungen im Spektrum äußern. Durch Wahl der Scanfrequenz des FTIR-Spektrometers konnten diese Störungen jedoch auf relativ einfache Weise in weniger relevante Spektralbereiche verschoben werden (s. Abbildung 4.12). Für die IR-Spektroskopie wurde bei allen folgenden Versuchen die Einstellung 10 der Scanfrequenz des Spektrometers gewählt, da diese die geringsten Einflüsse in relevanten Bereichen des Spektrums aufweist.

Es war zu vermuten, daß es durch Mehrfachreflexionen in der Eisschicht im IR-Spektrum zu Interferenzstrukturen kommen wird, da die Wellenlänge der IR-Strahlung in etwa dieselbe Größenordnung aufweist, wie die Schichtdicke der Matrix. Eine Möglichkeit die Interferenzen zu verringern ist, die Schichtdicke der Matrix so weit zu erhöhen, daß sie nicht mehr im Bereich der Wellenlängen der IR-Strahlung liegt. Die Abbildungen 4.13 und 4.14 stellen das Ergebnis dieses Versuches ohne und mit eingebetteten SiC-Partikeln dar. Bei diesen Spektren wurde die Probenseite gegen

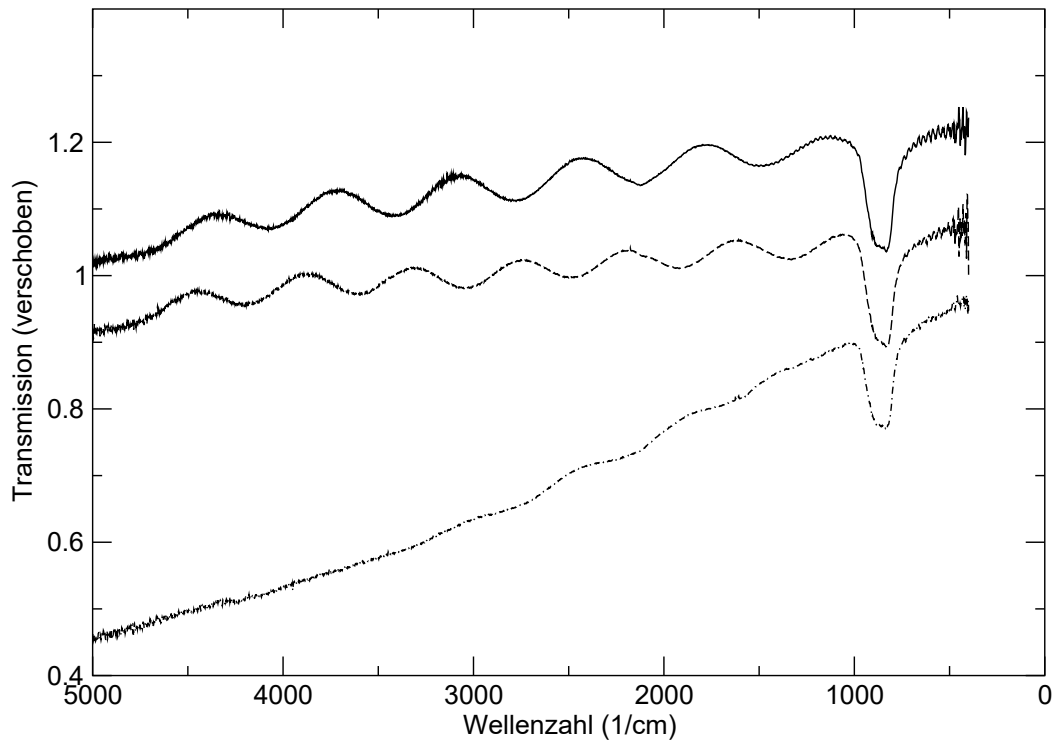


Abbildung 4.14: Entwicklung der Interferenzen und des Streuverlustes bei zunehmender Matrixschichtdicke. Die Matrixschichtdicke nimmt in dieser Abbildung vom obersten zum untersten Spektrum zu.

eine Referenz gemessen, d.h. die Probenmessung durch eine Referenzmessung dividiert, bei der nur die Teilchen ausgeblendet wurden. Die Referenz beinhaltet also das verwendete Substrat, die Matrix und die ausgefrorenen Gase. Dasselbe Messprinzip wurde auch später bei den Probenmessungen angewendet. Diese Messtechnik ist durch den schwenkbaren Kaltkopf (vergl. Abschnitt 3.2) möglich und besitzt den Vorteil, daß Banden der ausgefrorenen Reaktionsgase vollständig oder teilweise kompensiert werden. In Abbildung 4.13 ist die Abnahme der Periodendauer der Interferenz bei zunehmender Schichtdicke der Matrix zu sehen. Außerdem erkennt man das Auftreten einer zweiten, längerwelligen Interferenz ab Schichtdicken der Matrix $\geq 8 \mu\text{m}$ (10 Min Aufdampfzeit des Matrixgases). Sie kommt durch eine wachsende Eisschicht auf der Rückseite des Substrates zustande. Dadurch verschlechtert sich die Möglichkeit die Interferenzen durch zunehmende Matrixschichtdicken auszuschließen, da die Schichtdicke der rückseitigen Matrix ebenfalls erhöht werden muss, um den Bereich der Wellenlängen zu verlassen. Damit einhergehend steigt die Schichtdicke der vorderseitigen Matrix stark an und damit auch die Streuverluste. In Abbildung 4.14 ist die Zunahme der Streuung gut zu erkennen. Das eigentliche Experiment, d.h. das Aufbringen der SiC-Teilchen ist bereits abgeschlossen. Danach wurde nur weiteres Matrixgas ausgefroren, um die Abnahme der Interferenzen zu untersuchen. Bevor man jedoch die benötigte Schichtdicke erreicht, steigt der Verlust der Strahlungsintensität durch Streuung stark an, weshalb eine rechnerische Methode gefunden werden mußte um das Interferenzproblem zu beheben.

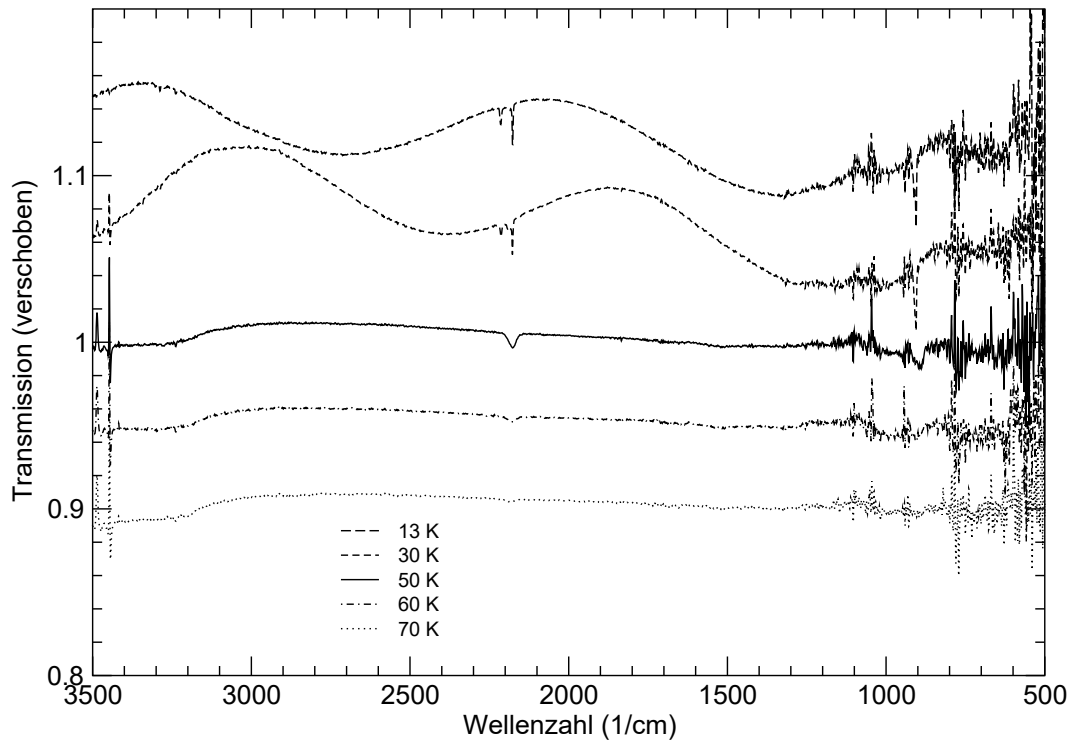


Abbildung 4.15: Das Spektrum von ausgefrorenem Silan in der Edelgasmatrix bei verschiedenen Substrattemperaturen.

Um die Interferenzen so weit wie möglich aus den Spektren zu eliminieren, wurde ein Programm aus dem ISO Spectral Analysis Package (ISAP) benutzt. Dabei handelt es sich um ein auf IDL-Programm, was benutzt wird um Interferenzen in Sternspektren zu korrigieren (Quelle: <http://www.mpe.mpg.de/iso/observer/isap/>). Das eingegebene Spektrum wird zunächst Fourier-transformiert. Um die Interferenzen zu „entfernen“, kann man die Bereiche in der Fourier-Transformierten des Spektrums markieren, in denen scharfe Spitzen liegen, so daß diese bei der Rücktransformation ignoriert werden. Das Resultat ist ein Spektrum mit wesentlich weniger bis gar keinen Interferenzen (selten kommt es zu einer „Überkompensation“ und es entstehen neue, jedoch sehr viel schwächere Überlagerungen des Spektrums mit Sinusfunktionen). Zu Problemen bei der rechnerischen Interferenzkorrektur kommt es, falls die Breite der Phononenabsorptionsbande im Bereich der Periodendauer der Interferenzen liegt, was für größere Schichtdicken zutrifft. In diesem Fall ist es nicht möglich, die Interferenzen zu korrigieren, da eine Manipulation in der Fourier-Transformierten auch einen Einfluß auf die Bande nimmt. Im Laufe der Versuche hat sich herausgestellt, daß diese Korrektur um so besser durchführbar ist, je dünner die Matrixschicht ist. Dies hat neben dem oben genannten noch zwei weitere Gründe. Zum einen muß man nur eine Interferenz berücksichtigen, da die Rückseite des Substrates noch nicht in ausreichendem Maß mit Eis belegt ist, um eine zweite zu erzeugen. Und zum anderen gibt es im niederfrequenten Bereich der Fourier-Transformierten dichter beieinander liegende Meßpunkte, was eine Korrektur vereinfacht. Demzu-

folge sollte eine zur Isolation ausreichende möglichst dünne Matrixschicht bei den Matrixisolationsexperimenten erzeugt werden.

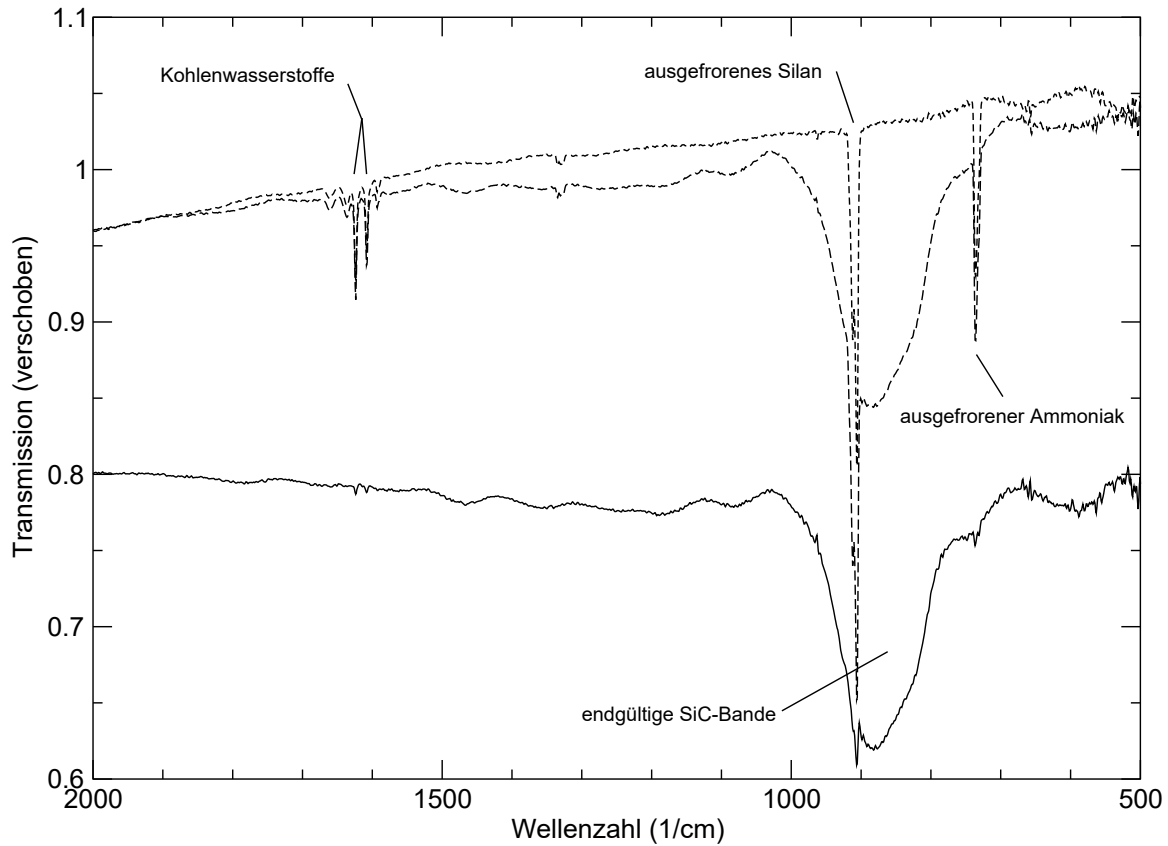


Abbildung 4.16: Die Referenzkorrektur durch einzelnes Messen von Proben- und Referenzstelle, anschließender Interferenzkorrektur und abschließender Referenzkorrektur ist hier dargestellt. Die dargestellten Spektren sind zum einen das Referenzspektrum (gepunktet) und das Probenspektrum (gestrichelt), beide nach der ISAP-Interferenzkorrektur, sowie das resultierende Spektrum nach der Referenzkorrektur (liniert). Dicker liniert ist die endgültige SiC Bande dargestellt, nachdem auch die verbliebene Restbande des Silans entfernt wurde.

Im Rahmen der ersten Versuche mit der Matrix-Isolationsapparatur wurde auch ein Versuch unternommen, in dem Silan eingeleitet, aber nicht angeregt wurde. Dadurch konnten die IR-Banden des Silans in der Matrix nachgewiesen werden. Bei ersten SiC-Versuchen wurde eine scharfe Spitze auf der SiC-Phononenabsorption beobachtet. Dieses scharfe Absorptionsprofil befindet sich bei 906 cm^{-1} ($11,1\text{ }\mu\text{m}$), also nahe der theoretischen Kugelresonanz von SiC-Nanoteilchen (s. Kapitel 2, Abschnitt 2.3). Abbildung 4.15 zeigt das erhaltene IR-Spektrum, sowie den Verlauf der Bandenentwicklung bei langsamem Aufheizen der Schicht. Als Referenz wurde in diesem Fall Vakuum verwendet, da die Precursorgase bei der zur Feststellung des Verhaltens der Interferenzen verwendeten Messtechnik an Proben- und Referenzmeßpunkt ausfrieren und sich dadurch kompensieren. Die im Spektrum des SiC beobachtete Bande

bei 906 cm^{-1} konnte durch dieses Experiment, neben anderen Banden (2213 und 2178 cm^{-1}), eindeutig in der Matrix ausgefrorenem Silan zugeordnet werden.

Durch Abbildung 4.15 erhält man außerdem einen Einblick in das Verhalten der Matrix und des Silans bei verschiedenen Temperaturen. Wie man erkennen kann, verschwinden zwischen 30 und 50 K die Interferenzen, was darauf schließen läßt, daß die Matrix verdampft ist. Mit dem Verdampfen der Matrix geht eine Verbreiterung der beobachteten Gasbanden einher. So wird zum Beispiel die Doppelstruktur der Bande bei etwa 2200 cm^{-1} nicht mehr aufgelöst und auch die Bande des Silans bei 906 cm^{-1} verbreitert sich. Bei 70 K verhält sich das Spektrum wie bei Raumtemperatur. Es werden keine Gasbanden mehr beobachtet, da auch Silan vollständig verdampft ist.

Um möglichst gute Resultate bei der Interferenzkorrektur und eine möglichst gute Kompensation der Gasbanden zu erzielen, wurden Proben- und Referenzseite getrennt gegen eine Referenz, das Substrat im kalten Zustand vor jeglicher Beschichtung, gemessen. Danach wurde die angesprochene Interferenzkorrektur auf beide Spektren angewendet. Die so erhaltenen Spektren wurden in Absorption umgewandelt, das Referenzspektrum abgezogen und das Resultierende wieder in Transmission umgewandelt. Die Interferenzen und die meisten der vorhandenen Gasbanden konnten durch die Technik minimiert oder eliminiert werden. Der Effekt der Referenzmessungen ist in Abbildung 4.16 dargestellt. Sogar die Kompensation der starken Silanbande funktioniert sehr gut. Da der Bereich dieser durch Silan verursachten Bande bekannt und im Vergleich zu der SiC-Bande sehr schmal ist, kann eine eventuell vorhandene Restbande auch nachträglich aus dem Spektrum korrigiert werden. Dies ist für alle folgenden Spektren, in denen sie nicht erwünscht war geschehen. Eine Übersicht von so korrigierten Spektren ist im nächsten Abschnitt in Abbildung 4.23, S. 79, zu sehen. Es handelt sich dort um dieselbe Probe mit unterschiedlichen SiC-Schichtdicken und damit auch verschiedenen Matrix-Schichtdicken. Anhand dieser Abbildung ist zu erkennen, daß die Korrektur der Interferenzen auf dem gewählten Weg gut funktioniert und kaum von den erzeugten Schichtdicken abhängt.

4.3.1 Matrixisolierte SiC-Teilchen

Nach den beschriebenen Tests wurde in der Apparatur zunächst SiC hergestellt und extrahiert. Das Messprinzip entspricht der in Kapitel 3 und im letzten Abschnitt dargestellten Methode. Die Abscheiderate des SiC aus dem Partikelstrahl wurde mit einer Schwingquarzmikrowaage der Firma TecTra gemessen. Für die einzugebende Dichte wurde diejenige des kubisch kristallinen SiC, $\rho = 3,21\text{ g/cm}^3$, gewählt. Bei Gasflußraten von C_2H_2 16 sccm : SiH_4 40 sccm ergibt sich eine mittlere Abscheiderate von ca. $0,3\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}\text{ min}^{-1}$. Aus Messungen an SiC in KBr-Preßlingen ist bekannt, daß ca. $30\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$ für eine Messung bei gutem Signal-Rausch-Verhältnis benötigt werden. Dies entspricht einer Versuchsdauer von 100 min bei den oben genannten Flußraten. Die meisten erhaltenen Spektren weisen Schichtdicken von $12\text{ }\mu\text{m}$ Matrix und ca. 120 nm SiC ($36\text{ }\mu\text{g cm}^{-2}$) auf.

Die IR-Spektren des in der Matrix isolierten Produkts (s. Abbildung 4.17) bele-

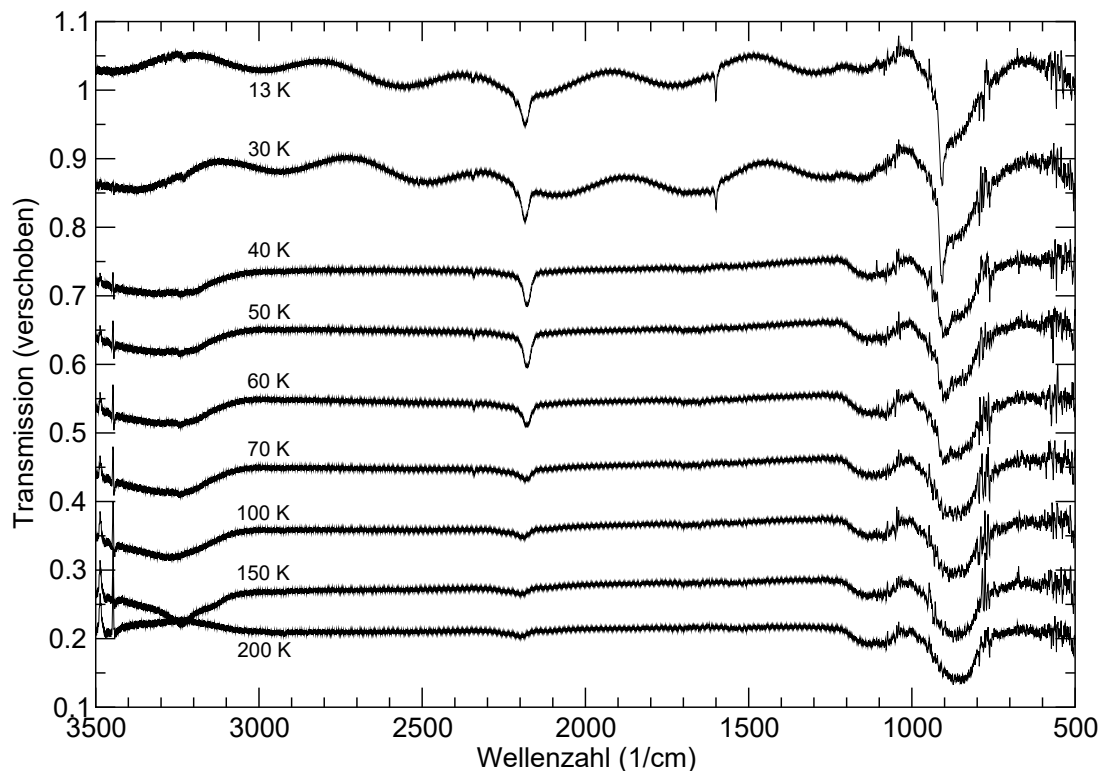


Abbildung 4.17: In dieser Abbildung ist das Spektrum einer in der Matrix isolierten Probe bei 13 K und bei verschiedenen anderen Temperaturen während einer langsamen Erwärmung und nach Erreichen der Raumtemperatur auf einem KBr-Substrat gegenübergestellt. Diese Spektren stammen aus einem der frühen Versuche, in denen die Abhängigkeit des Spektrums von der Temperatur getestet wurde. Da anfangs nicht ausreichend lang evakuiert wurde, ist in diesen Spektren eine schwache Si-O-Bande bei $\sim 1100 \text{ cm}^{-1}$ zu sehen. In späteren Versuchen wurde sie nicht mehr beobachtet (vgl. z.B. Abbildung 4.23).

gen durch die Bande zwischen 710 und 1000 cm^{-1} (10 und $14 \mu\text{m}$) eindeutig, daß es sich bei dem synthetisierten Hauptprodukt um SiC handelt. Die scharfe Bande bei 906 cm^{-1} ($11,0 \mu\text{m}$), die auf die SiC-Bande aufgesetzt ist, wird durch nicht vollständig kompensiertes Silan verursacht (vergleiche Abbildung 4.15). Die Absorption bei etwa 1100 cm^{-1} ($9 \mu\text{m}$) läßt darauf schließen, daß Oxidverunreinigungen vorhanden sind. Beim Vergleich des Spektrum bei 13 K, also von in der Matrix isolierten Teilchen, mit dem Spektrum bei 200 K bemerkt man eine Verschiebung des Bandenmaximums. Das Maximum liegt bei dem matrixisolierten Spektrum bei 877 cm^{-1} ($11,4 \mu\text{m}$). Bei dem 200 K-Spektrum hingegen liegt es bei 833 cm^{-1} ($12,0 \mu\text{m}$). Die zunächst symmetrische Bande wird zunehmend asymmetrisch und das Maximum verschiebt sich zu kleineren Wellenzahlen. Es entsteht bei RT ein Bandenprofil ähnlich dem, welches von KBr-Preßlingen der kommerziellen Proben bekannt ist. Diese Verschiebung des Maximums bzw. die Veränderung des Bandenprofils kann zwei Ur-

sachen haben. Zum einen ändert sich die Matrix durch das Verdampfen des Matrixgases. Im kalten Zustand ist das umgebende Medium Argoneis, im warmen Zustand ist es Vakuum und KBr. Der Einfluß der dielektrischen Funktion des umgebenden Mediums, der sogenannte „Matrixeffekt“, wurde bereits in Kapitel 2 erläutert. In Abhängigkeit von der Abweichung der DF von der des Vakuums, verschiebt die Matrix die Lage des Maximums bzw. ändert die Form der Absorptionsbande innerhalb der TO- und LO-Mode (die DF von Argon und KBr sind 1,69 und 2,25; im Vergleich zu 1,0 des Vakuums), wie auch in Abbildung 4.18 gezeigt ist. Zum anderen wird die Agglomeration der Teilchen bei Verdampfen des Matrixgases eine Veränderung des Bandenprofils verursachen. Ein Beweis für die Wichtigkeit der Partikelmorphologie in Zusammenhang mit der Form der Bande im IR-Spektrum wurde bereits in Abschnitt 4.1 anhand der untersuchten Whisker (Abbildung 4.3) geführt. Die Verschiebung des Bandenmaximums und die Änderung des Bandenprofils werden hier auf beide Effekte zurückzuführen sein. Welche der beiden Ursachen das optische Verhalten stärker beeinflusst, konnte durch die begrenzten Möglichkeiten der Kühlung experimentell nicht nachgewiesen werden. Um nur den Matrixeffekt zu beweisen, wurden Versuche mit Neon anstelle von Argon als Matrixgas unternommen. Dabei wurde festgestellt, daß beim Auftreffen der Teilchen zu viel Energie auf die Matrix übertragen wird und diese verdampft, weshalb Neon nicht als Matrixgas verwendet werden konnte. Nachdem der experimentelle Beweis nicht durchführbar war, wurde der Einfluß des Matrixmaterials rechnerisch modelliert.

In Abbildung 4.18 ist das Bandenprofil von in der Matrix isoliertem SiC zu sehen. Ausgehend von diesem Profil wurden nach der Methode von Papoular et al. (1998) [15] zwei Bandenprofile in unterschiedlichen Matrixmaterialien modelliert. Zur Klärung der Frage welcher Effekt, Matrix oder Agglomerationsgrad, den größeren Einfluß auf das optische Verhalten kleiner SiC-Teilchen hat, geht man vom berechneten Bandenprofil kleiner, „isolierter“ Teilchen in KBr (A) aus. Dieses vergleicht man mit den beiden gemessenen Profilen, zum einen von in KBr eingebettetem SiC (B: dasselbe umgebende Material, aber ein anderer Agglomerationsgrad) und zum anderen von in einer Argoneis-Matrix vorliegenden „isolierten“ Teilchen (C: derselbe Agglomerationsgrad, aber ein anderes umgebendes Material). Der Unterschied zwischen A und B ist im Vergleich zum Unterschied zwischen A und C gravierend. Daraus folgt, daß der Einfluß des Agglomerationsgrades klar über den Einfluß der Matrix dominiert.

Trotzdem muß man beim Vergleich astronomischer Daten mit Laborspektren die Veränderung der Lage des Maximums der Phononenabsorption bzw. des Bandenprofils als „Matrixeffekt“, neben dem morphologischen Einfluß, berücksichtigen. Dies kann man erkennen, wenn man das Spektrum kleiner „isolierter“ Teilchen in KBr (A) mit dem kleiner, „isolierter“ Teilchen in Vakuum (D) vergleicht. Die Veränderung des umgebenden Mediums von Argoneis zu Vakuum führt zu einer Verschiebung des Maximums zu kürzeren Wellenlängen. Anders gesagt bewirkt eine Matrix mit größerer dielektrischer Funktion eine Verschiebung des Bandenmaximums zu größeren Wellenlängen ($DF_{Vakuum} \leq DF_{Argon} \leq DF_{KBr}$).

Die Abhängigkeit des Bandenprofils von der durchschnittlichen Größe der Agglomerate konnte durch Spektren von Teilchen, die zum einen mit und zum anderen ohne

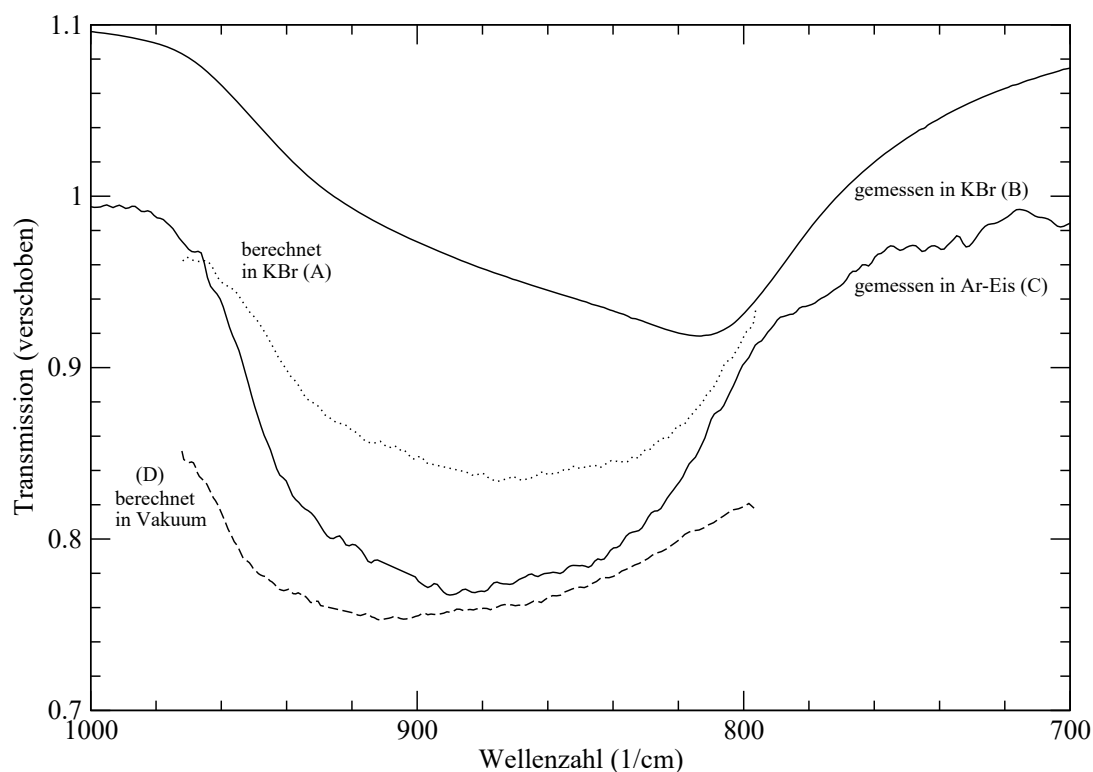


Abbildung 4.18: Hier sind zwei gemessene Spektren und zwei berechnete Bandenprofile gegenübergestellt. Das obere gemessene Spektrum stammt von einer in KBr eingebetteten SiC-Probe (B) und das untere gemessene von Teilchen geringen Agglomerationsgrades, eingebettet in einer Argoneis-Matrix (C) (beide liniert). Die berechneten Spektren haben als Grundlage das untere der gemessenen Spektren (C), spiegeln also die Bandenprofile wider, die Teilchen geringen Agglomerationsgrades in dem entsprechenden umgebenden Material zeigen sollten. Die Profile wurden für solche „isolierte“ Teilchen in KBr (A, punktiert) und in Vakuum (D, gestrichelt) nach der Methode von Papoular et al. (1998) [15] berechnet.

Größenselektion abgeschieden wurden, bewiesen werden. In Abbildung 4.19 sind zwei erhaltene Spektren gegenübergestellt. Beide Proben sind bei gleichen Flußraten hergestellt worden. Das obere Spektrum stammt von der Probe mit Größenselektion ($t_2 = 2,8$ ms), das untere von der Probe ohne Choppereinsatz. Es sind mehrere Unterschiede zwischen den Spektren zu sehen. Zum einen verändert sich das Profil der SiC-Phononenbande, das Maximum verschiebt sich, bei eingesetzter Größenselektion, zu kleineren Wellenlängen. Es liegt bei der Probe, abgeschieden ohne Größenselektion, bei 863 cm^{-1} ($11,6\text{ }\mu\text{m}$), während es bei der größenselektierten Probe bei 894 cm^{-1} ($11,2\text{ }\mu\text{m}$) liegt. Zum anderen verändert sich das Signal/Rausch-Verhältnis, da man einen großen Masseverlust durch die Größenselektion hinnehmen muß. Außerdem ändert sich auch das Streuverhalten, die Probe bei der die Teilchen ohne Choppereinsatz abgeschieden wurden zeigt ein stärkeres Streuverhalten (in der Abbildung 4.19 aufgrund des gewählten Ausschnittes nicht zu erkennen). Dies kann zwei Ursachen haben, einerseits können Teilchen in der Probe ohne Größenselektion vorhanden sein,

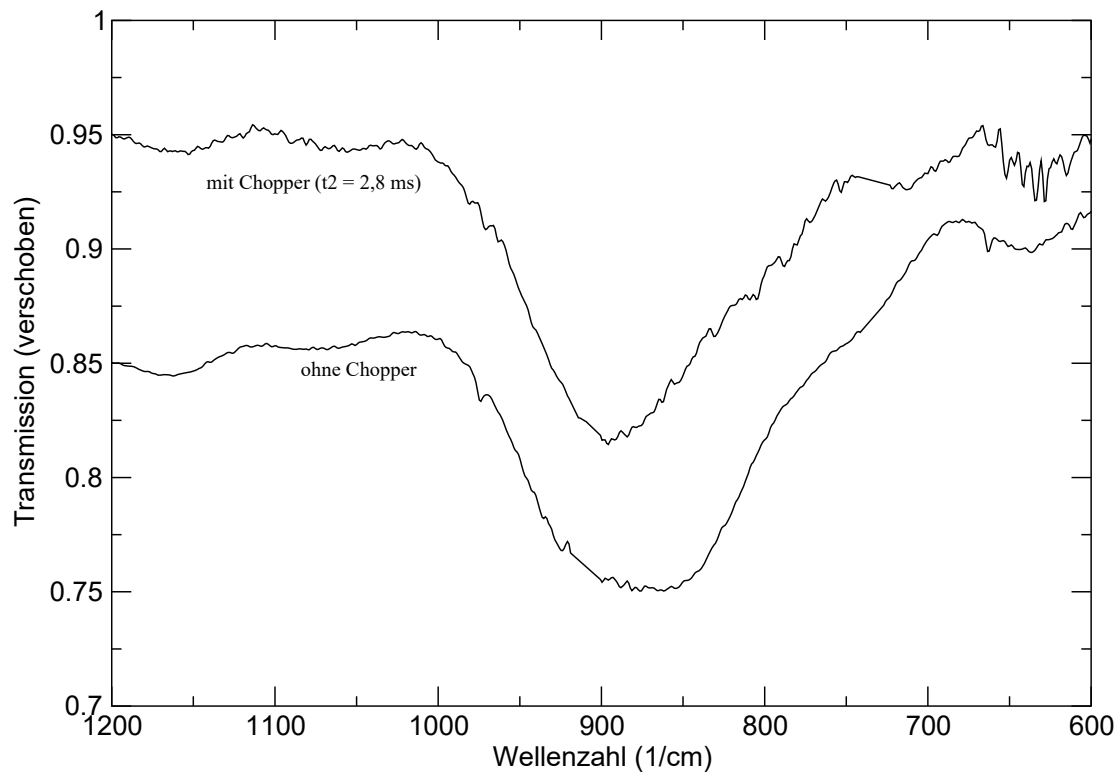


Abbildung 4.19: Zwei Spektren von Proben hergestellt bei gleichen Reaktionsparametern. Das obere Spektrum stammt von der Probe, die mit Größenselektion ($t_2 = 2,8$ ms) auf das Substrat gebracht wurde, das untere von einer Probe ohne Größenselektion.

deren Durchmesser im Bereich der Wellenlänge liegt und andererseits wird die Matrix schneller aufgedampft, da man bei der Probe ohne Größenselektion eine höhere Wachstumsrate der SiC-Schicht hat. Dies kann zu Defekten in der Matrix führen, die das Streuverhalten negativ beeinflussen. Letztlich ist die Korrektur der Banden der ausgefrorenen Reaktionsgase im Spektrum der Probe mit Größenselektion besser, da der Weg zum Substrat nicht nur für die Teilchen, sondern auch für die Gase während des Großteils der Zeit versperrt bleibt. Die Größenselektion mit einem Chopper hilft also nicht nur den Agglomerationsgrad der zu vermessenden Probe gering zu halten, sondern bewirkt zusätzlich eine verbesserte Qualität des Spektrums. Um den hier experimentell nachgewiesenen Unterschied im spektralen Verhalten zweier Proben verschiedenen Agglomerationsgrades theoretisch nachzuweisen, müßte man das spektrale Verhalten kleinerer und größerer Agglomerate gleichen Materials mit einer Näherungsmethode, z.B. der DDA (diskrete Dipolapproximation), modellieren. Diese Näherungsmethoden versagen jedoch in Bereichen extremen Absorptionsverhaltens [106], weshalb eine theoretische Betrachtung des beobachteten Effektes nicht durchgeführt werden kann.

Nach der Entnahme des Substrates aus der Apparatur wurde die, schon mit bloßem

Auge zu sehende, SiC-Schicht unter einem Lichtmikroskop betrachtet. Die Grenzen der dunklen Schicht auf dem Substrat waren eindeutig zu erkennen. Die Schicht selbst zeigte eine feine Unterstruktur, die darauf hin deutet, daß sie sich aus agglomerierten Einzelpartikeln zusammensetzt.

Das mit SiC beschichtete KBr-Substrat wurde auch mittels Raman-Spektroskopie analysiert. Die erhaltenen Spektren zeigen zwei für Kohlenstoff typische Banden bei 1320 cm^{-1} und 1590 cm^{-1} Raman-Verschiebung. Außerdem ist bei 780 cm^{-1} und 890 cm^{-1} Raman-Verschiebung eine schwache Doppelbandenstruktur zu erkennen, die auf SiC hindeutet. Der Grund für die geringe Intensität des Signales ist zum einen die geringe Schichtdicke und zum anderen der geringe Teilchendurchmesser. Daraus läßt sich folgern, daß die Kohlenstoffpartikel größer sein müssen. Dies läßt sich durch die TEM-Aufnahmen der Vorversuche, auf denen immer große flockige schwarze Partikel zu sehen sind, belegen (s. Abbildung 4.5, S. 55). Im Raman-Spektrum ist ein Anstieg der Intensität bei 520 cm^{-1} zu erkennen, der eindeutig nicht vom KBr-Substrat herrührt. Reines Silicium besitzt an dieser Stelle eine Bande, weshalb der Anstieg Si zugeordnet wird. Einige Raman-Spektren sind bereits in Abbildung 4.4, S. 53, dargestellt und diejenigen der matrixisolierten Proben unterscheiden sich nicht von diesen, weshalb sie hier nicht gezeigt werden.

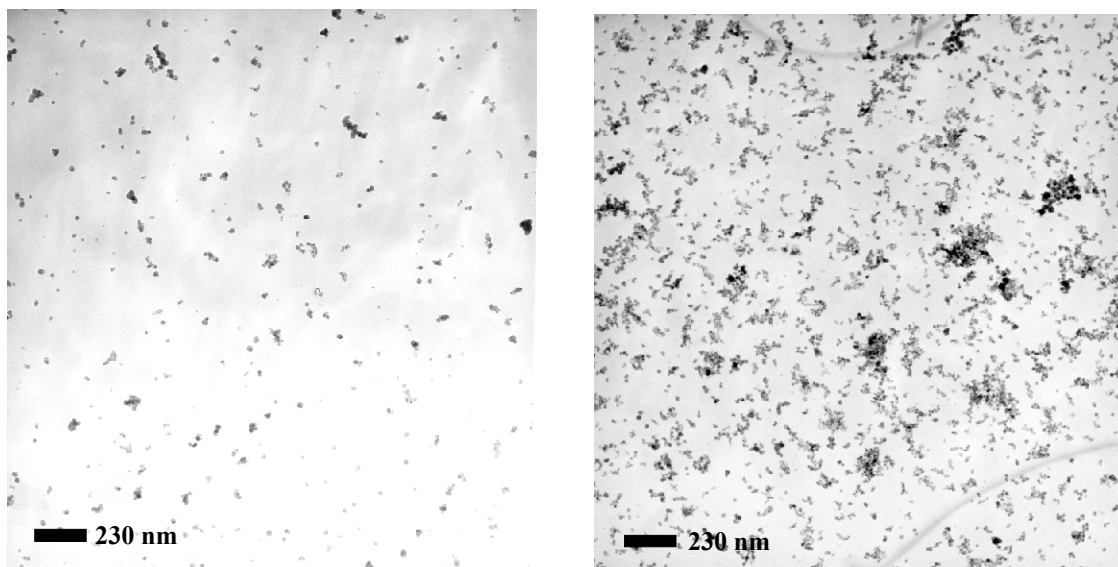


Abbildung 4.20: TEM-Aufnahmen von im Partikelstrahl beschichteten Netzen. Das linke Bild stammt von einem Netzen für dessen Beschichtung eine Choppervverzögerung (t_2) von 2,8 ms eingestellt wurde, das rechts abgebildete Netzen wurde bei einer kürzeren Verzögerung ($t_2 = 2,6\text{ ms}$) beschichtet. Der Maßstab beider Bilder ist gleich.

Bei den Versuchen wurden auch TEM-Netzen beschichtet und die aufgefangenen Teilchen sowohl im TEM, als auch im HRTEM untersucht. Dazu diente ein TEM-Netzenhalter mit der Möglichkeit, vier Netzen im Rahmen eines Versuches zu beschichten. Generell wurden je ein Netzen mit einem dünnen Kohlenstofffilm und ein Lacey-Carbon-Netzen mit einem Kohlenstofflochfilm bei einem Versuch

beschichtet. Das Netzchen mit dem geschlossenen Film bildet die Verteilung der Teilchen im Strahl und ihren Agglomerationszustand zum Zeitpunkt der Extraktion aus der Reaktionskammer ab. Das andere Netzchen wird für HRTEM-Untersuchungen benötigt, da es durch die Löcher einen besseren Kontrast der Teilchen bietet, was notwendig ist, um deren innere Struktur zu untersuchen. Außerdem kann man Elementaranalysen mit ihnen durchführen, wenn man beachtet keinen Kohlenstoffsteg im Analysebereich zu haben. Auf dem TEM-Netzchenhalter wurde zusätzlich ein Papier befestigt, mit dem man den Verlauf der Öffnungsfunktion des Choppers abschätzen konnte. Das Papier wurde beschichtet und in Abhängigkeit von der eingestellten Choppervverzögerung konnte man eine scharfe Kante, die das Schließen des Choppers widerspiegelt, im abgeschiedenen Partikelfleckes beobachten. Anhand dieser Untersuchung und der Ergebnisse der TEM-Analysen wurde entschieden, die Verzögerung des Choppers bei den folgenden Versuchen im Bereich 2,6 bis 3,0 ms zu variieren, da man mit diesen Einstellungen verschiedene Zeitfenster am Anfang des Partikelpulses auf dem Substrat abscheidet.

Trotz der Größenselektion ist es nicht gelungen, die Einzelpartikel vollkommen isoliert zu spektroskopieren, da die Teilchen bereits agglomeriert extrahiert werden. Selbst bei einer Verzögerung von 3,0 ms, mit der es gerade noch möglich ist eine ausreichende Menge von Teilchen auf dem Substrat abzuscheiden, kann man das Auftreffen von kleinen Agglomeraten nicht vollständig verhindern. Jedoch ist es gelungen, den Agglomerationsgrad mit Hilfe des Choppers (s. Abschnitt 3.3) so weit zu minimieren, daß der Einfluß auf das Profil der IR-Bande deutlich sichtbar wird. Die einzelnen Bilder in der Abbildung 4.20 wurden bei verschiedenen Verzögerungszeiten aufgenommen. Wie zu erkennen ist, sind die Teilchen bei einer Verzögerung von 3,0 ms isoliert, oder nur in kleinen Agglomeraten vorliegend, während die Teilchen bei einer Verzögerung von 2,8 ms zu größeren Agglomeraten zusammengewachsen sind. Verglichen mit den ohne Größenselektion extrahierten Teilchen, die Agglomeratdurchmesser bis zu $3\text{ }\mu\text{m}$ aufweisen (vergl. Abbildung 3.9 auf Seite 45), sind die hier dargestellten Agglomerate etwa 10 (bei $t_v = 2,8\text{ ms}$) bis 100 (bei $t_v = 3,0\text{ ms}$) Mal kleiner. Die größten Agglomeratdurchmesser liegen in den gezeigten Bildern unter 250 nm (bei $t_v = 2,8\text{ ms}$) bzw. unter 100 nm (bei $t_v = 3,0\text{ ms}$). Im linken Bild besitzen die meisten Agglomerate Durchmesser von etwa 20 nm. Leider hat man durch die Größenselektion mittels Chopper einen enormen Masseverlust. Je größer man die Verzögerungszeit wählt, desto weniger Masse wird abgeschieden. Vergleicht man die beiden Bilder aus Abbildung 4.20 wird dies deutlich. Die Anzahl der SiC-Teilchen ist im rechten Bild sehr viel höher, obwohl der gezeigte Bereich und die Verweilzeit des Netzchens im Strahl für beide Bilder gleich sind. Verglichen mit der abgeschiedenen Masse bei Versuchen ohne Größenselektion (s. Abbildung 3.9, S. 45) muß schon bei geringen Verzögerungszeiten (s. Abbildung 3.8, S. 45) ein hoher Masseverlust in Kauf genommen werden.

In Abbildung 4.21 ist ein typisches Bild des Aufbaus der erzeugten Partikel zu sehen. Das Teilchen besteht aus einem kubisch kristallinen SiC-Kern, der von einer unstrukturierten Hülle umgeben ist. Wie schon vorhergehende Untersuchungen gezeigt haben, handelt es sich bei der Hülle um eine Oxidschicht, die sich nachträglich um den Kern bildet. Dasselbe Verhalten wurde auch von Hofmeister et al. (1999) [107] für Silicium-Nanoteilchen gefunden. Die Dicken der von ihnen nachgewiesenen

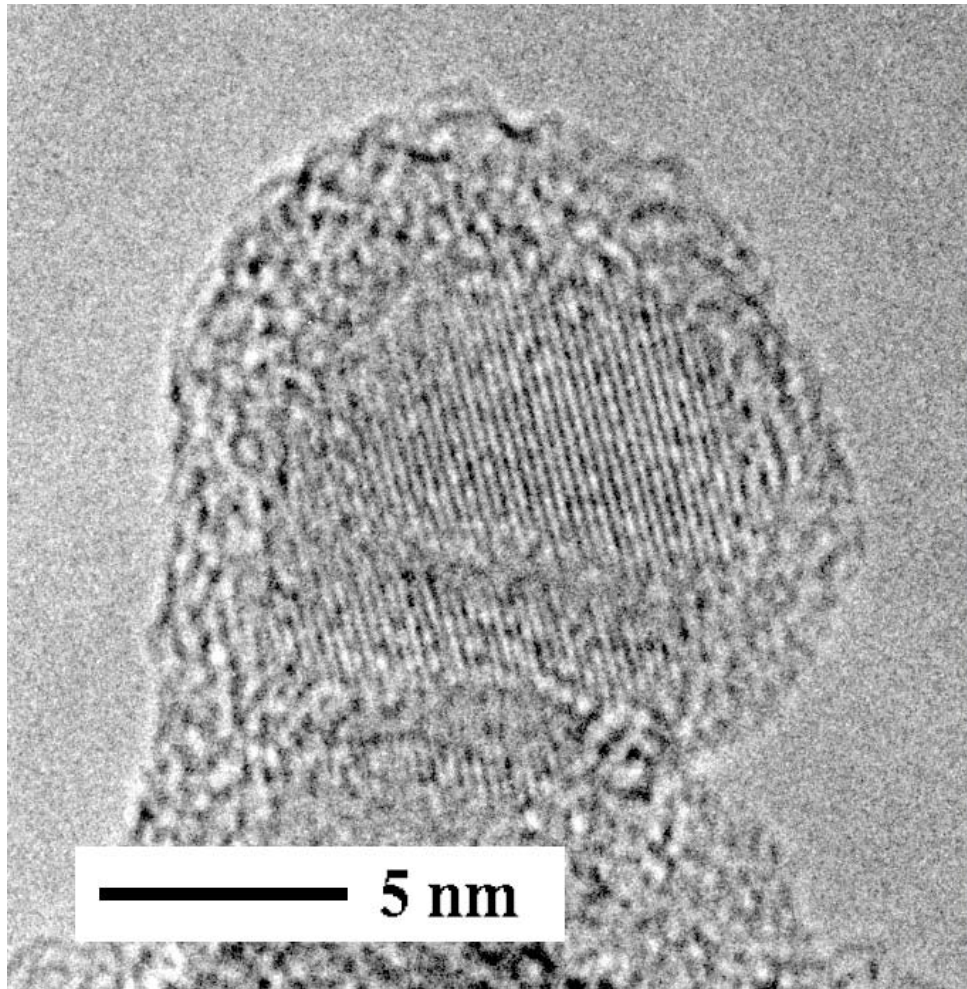


Abbildung 4.21: Eine HRTEM-Aufnahme eines einzeln über einem Loch hängenden Partikels an der Spitze eines Agglomerates. Dies ist die typische Struktur der Teilchen, mit kristallinem Kern und amorpher Hülle.

Oxidschichten betrugen etwa 10 % des Partikeldurchmessers [107]. Die beobachteten Oxidschichten um die SiC-Nanopartikel sind im Vergleich zu diesen Daten von Hofmeister et al. (1999) sehr viel dicker. In Abbildung 4.21 beträgt die mittlere Dicke der Oxidschicht etwa 20 % des Durchmessers des Partikels. Die Variationen der Dicke liegen etwa bei $\pm 5\%$ des Gesamtdurchmessers. Alle untersuchten Hüllen weisen Schichtdicken auf, die weniger als 25 % des Partikeldurchmesser messen. Dies bestätigt die Feststellung von Hofmeister et al. (1999), daß es sich bei der Bildung der Oxidhülle um einen sich selbst limitierenden Prozeß handelt [107]. Die in Abbildung 4.21 gezeigte Hülle befindet sich an der oberen Grenze der Dicke der Oxidschicht, da diese Probe bis zur Analyse mehrere Monate an Luft lagerte. Da keine Teilchen ohne diese amorphe Hülle gefunden wurden, scheint der Prozeß der Oxidation sehr schnell stattzufinden. Aufgrund der fehlenden Oxidbande im Infrarotspektrum und den experimentellen Bedingungen (Silan würde mit evtl. anwesendem Sauerstoff sofort explosionsartig reagieren und die Probe wird vor der IR-Messung keiner anderen

Atmosphäre als der in der Apparatur ausgesetzt) wird davon ausgegangen, daß bei der IR-Messung und damit bei der Entstehung der Teilchen noch keine solche Hülle vorhanden war.

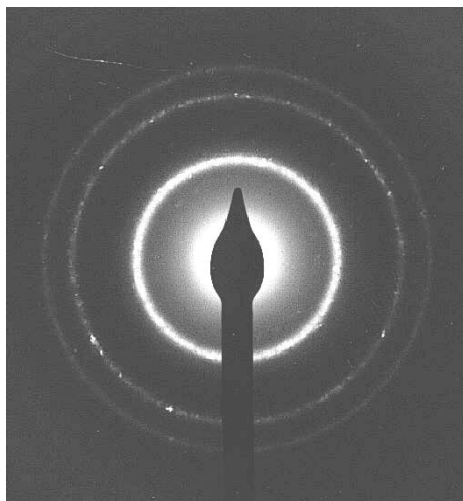


Abbildung 4.22: Eines der beobachteten Elektronenbeugungsmuster.

Die Netzebenenabstände wurden vermessen, um sicher zu stellen, daß es sich bei diesem Teilchen tatsächlich um kubisches SiC handelt. Da es schwierig ist, den Abstand über mehrere Netzebenen genau senkrecht zu diesen zu messen, wurden immer mehrere Messungen durchgeführt, um so den Fehler zu verringern. Die Ergebnisse für die Netzebenenabstände in Abbildung 4.21 liegen zwischen 2,48 und 2,55 Å. Dies entspricht im Rahmen der Messungenauigkeit gut dem theoretischen Wert von 2,51 Å für β -SiC. Dieses Resultat wird zusätzlich durch die an dieser Probe durchgeführten Elektronenbeugungsbilder gestützt. In Abbildung 4.22 ist eines der beobachteten Elektronenbeugungsmuster dargestellt. Auch hier sind wieder die schon aus Abbildung 4.9 bekannten drei Beugungsringe zu erkennen (der 200-Reflex ist sehr schwach und auf diesem Beugungsbild nicht zu erkennen). Die einzeln zu erkennenden hellen Punkte in den Ringen stammen von einzelnen oder gleich ausgerichteten Kristallen. Die, in diesem Fall, sehr breite Ausdehnung der „Ringe“ bzw. Verteilung der einzelnen ringförmig angeordneten Reflexe, deutet auf Nanokristallite hin [108].

Abschließend soll ein Vergleich zwischen den Spektren von in der Matrix isoliertem SiC mit Größenselektion bei verschiedenen Schichtdicken, der „Schicht“ nach dem Abdampfen der Matrix und einem KBr-Preßling des dem Filter entnommenem SiC angestellt werden. Abbildung 4.23 zeigt den Verlauf eines besonders langen Versuches, bei dem letztendlich eine Schichtdicke von 340 nm erreicht wurde, ohne daß die Düse verstopfte oder die Matrix zu dick wurde. In dieser Abbildung sind die Spektren mit zunehmender Schichtdicke von oben nach unten abgebildet. Die untersten beiden Spektren stammen von derselben Probe nach Verdampfen der Matrix bei Raumtemperatur (RT) und von dem Filter entnommenem Pulver, das in KBr eingebettet wurde.

Die IR-Spektren zeigen wieder die für SiC typische Bande zwischen 710 und 1000 cm^{-1}

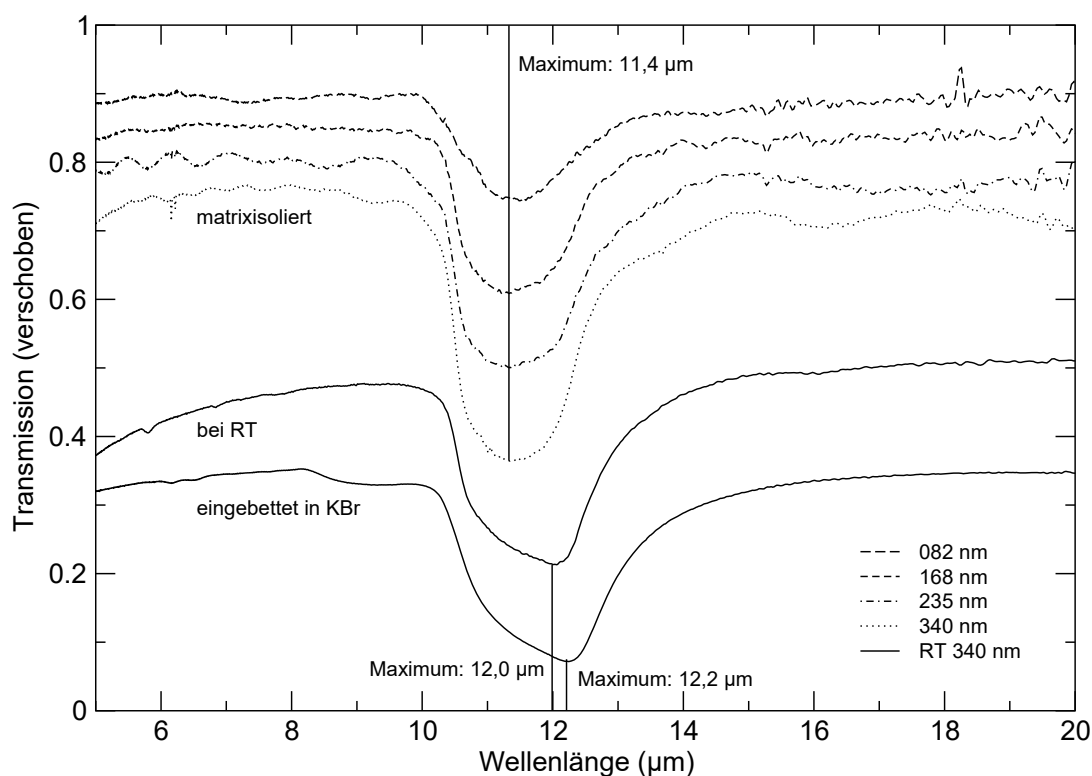


Abbildung 4.23: In dieser Abbildung sind die Spektren einer matrixisolierten Probe bei verschiedenen Schichtdicken, das resultierende Spektrum nach Erwärmung auf Raumtemperatur und das Spektrum des Filtermaterials dieser Probe, in KBr eingebettet, dargestellt.

(10 und 14 μm). Die scharfe Bande bei 907 cm^{-1} ($11,0\text{ μm}$) von ausgefrorenem Silan wurde korrigiert. Die schwachen „Schwingungen“, in den Spektren der Proben mit Matrixisolation, links neben der SiC-Phononenabsorption am besten zu erkennen, werden durch Restinterferenzen, die durch das ISAP-Programm nicht vollständig bzw. überkompensiert wurden, verursacht. Ihre Intensität im Bereich der Phononenabsorption ist jedoch vernachlässigbar gering im Vergleich zur Intensität der SiC-Bande. Das Fehlen der Absorption bei etwa 1100 cm^{-1} (9 μm) läßt darauf schließen, daß Oxidverunreinigungen quantitativ im Bereich unter der Detektionsgrenze, also unter 5 Atom% liegen. Vergleicht man die Bandenprofile der matrixisolierten Spektren untereinander, so stellt man nur eine Zunahme der Intensität der SiC-Phononenbande mit zunehmender Schichtdicke fest. Im Vergleich mit dem Spektrum bei Raumtemperatur (RT) bemerkt man eine Verschiebung des Bandenmaximums. Das Maximum liegt bei allen matrixisolierten Spektren bei 877 cm^{-1} ($11,4\text{ μm}$). Bei dem RT-Spektrum hingegen liegt es bei 833 cm^{-1} ($12,0\text{ μm}$). Durch diese Verschiebung des Bandenmaximums wird die zunächst symmetrische Bande asymmetrisch (wie auch in Abbildung 4.17 dargestellt). Es entsteht bei RT ein Bandenprofil ähnlich dem, welches von KBr-Preßlingen der kommerziellen Proben bekannt ist. Der Unterschied zwischen dem RT-Spektrum und demjenigen der Probe in KBr ist lediglich eine „geringe“ Verschiebung der Maximumslage, die bei vorausgesetztem ähnli-

chem Agglomerationsgrad in der unterschiedlichen Matrix begründet ist. Die Probe des Spektrums bei RT ist nicht eingebettet, sondern hauptsächlich von Vakuum umgeben und nur auf KBr gelagert. Auch nach diesen Beobachtungen spielt der Agglomerationsgrad eine größere Rolle als der Matrixeffekt (s.a. Abbildung 4.18), da das RT-Spektrum dem Spektrum der in KBr eingebetteten Probe mehr ähnelt als denen der in der Matrix isolierten Proben.

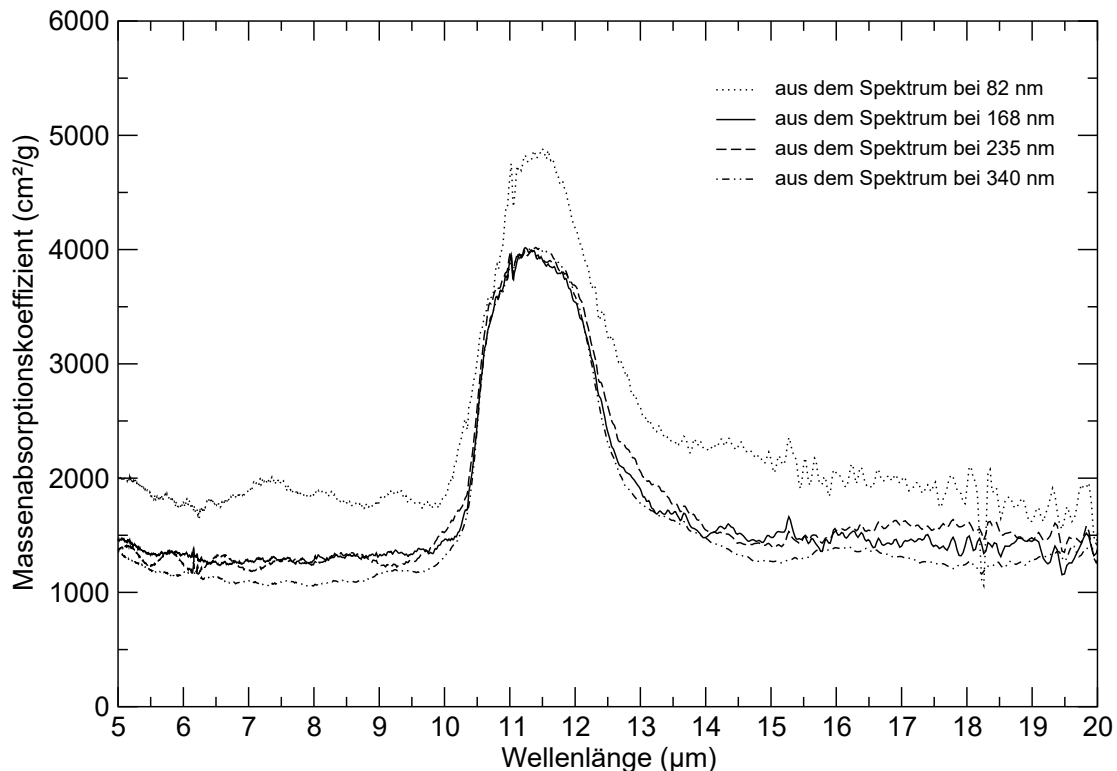


Abbildung 4.24: Die Massenabsorptionskoeffizienten (MAK) wurden aus den Spektren bei verschiedenen Schichtdicken (s. Abbildung 4.23) berechnet.

Um absolute Werte der Absorption des SiC zu erhalten, wurden aus den Spektren der in der Matrix isolierten Proben in Abbildung 4.23 die Massenabsorptionskoeffizienten (MAK) berechnet. Sollten die von der Mikrowaage gemessenen Schichtdicken exakt sein, so müßten die MAKs aller Spektren gleich sein. In Abbildung 4.24 sind die berechneten MAKs gezeigt. Man kann erkennen, daß die Genauigkeit der Waage bei Schichtdicken von 160 bis 340 nm sehr gut ist. Die Spektren der drei in diesem Bereich liegenden Schichtdicken ergeben nahezu denselben Verlauf des MAK. Eine Ausnahme bildet hier der MAK aus dem Spektrum bei der Schichtdicke 80 nm. Er liegt etwas höher als die anderen. Die Ursache dafür kann die Zeit sein, die die Waage bis zur vollständigen Stabilisierung benötigt. Anfangs driftet die Frequenz des Schwingquarzes der Art, daß kleinere Schichtdicken angezeigt werden als den tatsächlich auf der Waage abgelagerten Teilchen entspricht. An der Abbildung kann man weiter erkennen, daß die Matrix trotz zunehmender Schichtdicke (diese sind

13 μm für 82 nm SiC, 27 μm für 168 nm SiC, 37 μm für 235 nm SiC und 57 μm für 340 nm SiC) keine Veränderungen im Bereich der Phononenabsorption in den Spektren verursacht.

Aus den bisher betrachteten Resultaten kann die Schlußfolgerung gezogen werden, daß es weit wichtiger ist den Agglomerationsgrad kleiner SiC-Teilchen zu kennen als die umgebende Matrix. Beides hat jedoch Einfluß auf das optische Verhalten der kleinen Teilchen. Es konnte weiter beobachtet werden, daß die Teilchen nach der hier gewählten Methode der laserinduzierten Gasphasenpyrolyse immer in Form kubisch kristalliner Nanopartikel entstehen, die beim Kontakt mit Sauerstoff einen amorphen Si-O-Mantel um den kristallinen Kern bilden. Die gewählte experimentelle Methode ist nicht geeignet um vollkommen isolierte Nanopartikel zu erzeugen und in-situ zu vermessen, da sogar unter Zuhilfenahme einer Größenselektionseinrichtung neben isolierten Einzelpartikeln auch kleine Agglomerate auf das Substrat gelangen. Diese Methode eignet sich jedoch um zu zeigen, daß die Morphologie der Teilchen eine entscheidende Rolle bei ihrer Identifizierung mittels IR-Spektroskopie spielt. Außerdem ist ein Trend erkennbar, der ermöglicht abzuschätzen in welcher Form sich das optische Verhalten isolierter Nanopartikel von dem des Bulkmaterials unterscheiden würde.

4.3.2 Matrixisolierte Mischsysteme, Si_3N_4 - und Si-Partikel

Nachdem die Versuche SiC herzustellen erfolgreich waren, wurde dazu übergegangen Mischsysteme zu synthetisieren. Da sich in den Vorversuchen Stickstoff als Puffergas zum Einbau von Stickstoffatomen als nicht erfolgreich erwiesen hat, wurden die folgenden Versuche unter Zugabe von Ammoniak (NH_3) durchgeführt. Neben der Erzeugung der Plasmonenabsorption war hier zu untersuchen, ob außer der bekannten kristallinen SiC-Phase noch Si_3N_4 -Phasen oder auch nichtstöchiometrische und Mischphasen bzw. amorphe Strukturen entstehen. Von Interesse ist auch eine eventuelle Bildung von strukturellen Inhomogenitäten z.B. im Sinne von Mänteln oder Einschlüssen. Außerdem sollte geprüft werden, wie sich der Einbau von Stickstoff auf das Profil der SiC-Phononenabsorption auswirkt, ob sich beispielsweise die Bande verbreitert oder sich das Bandenmaximum verschiebt.

In Abbildung 4.25 ist die Veränderung der Phononenabsorption in Abhängigkeit von den eingesetzten Flußraten dargestellt. Vergleicht man die Bandenprofile mit denen des reinen SiC, so sieht man, daß dasjenige der Probe Si40C39N01 (geringster Stickstoffanteil) dem SiC am ähnlichsten ist. Mit zunehmendem Stickstoffanteil verschiebt sich die Lage des Maximums der Absorption geringfügig zu kleineren Wellenlängen. Die Lage des Maximums ist beim untersten Spektrum bei etwa 880 cm^{-1} (11,4 μm), während es beim obersten Spektrum bei etwa 890 cm^{-1} (11,2 μm) liegt. Der Einbau von Stickstoff in das Atomgitter des SiC bewirkt neben der entstehenden Plasmonenabsorption also auch eine geringe Verschiebung des Maximums der Phononenabsorption, welche aber im Vergleich zu den im vorigen Abschnitt gezeigten Veränderungen des Bandenprofils durch Agglomerations- und Matrixeinflüsse verschwindend gering ist. Außerdem ist zu erkennen, daß die Intensität der Bande mit zunehmendem Stickstoffgehalt abnimmt. Alle Banden sind auf eine Schichtdicke von 80 nm, bei an-

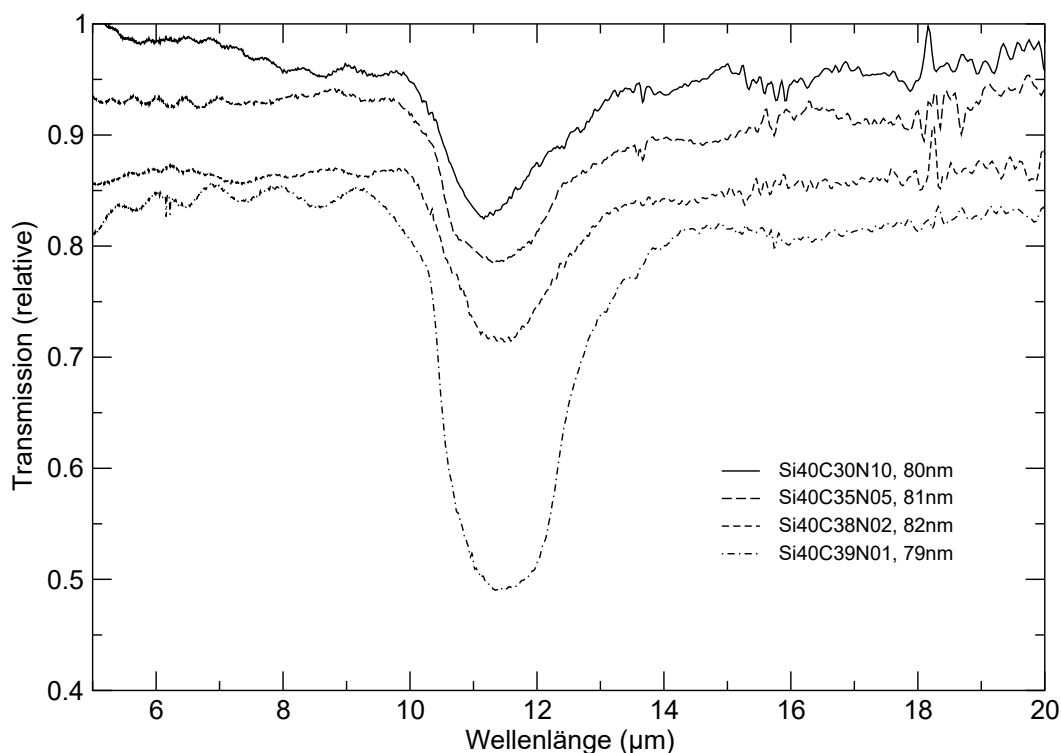


Abbildung 4.25: IR-Spektren von in der Matrix isolierten Proben, die bei verschiedenen Anteilen von Ammoniak im Reaktionsgas hergestellt wurden. Die Kürzel in der Legende bedeuten die atomaren Anteile der Elemente im Reaktionsgas. So steht Si40C30N10 für eingesetzte Flußraten des Silans von 40 sccm, des Acetylens von 15 sccm und des Ammoniaks von 10 sccm. Diese Probe sollte im Vergleich mit den anderen Proben den größten Stickstoffanteil beinhalten.

genommener gleichbleibender Dichte des Materials von $\rho_{SiC} = 3,21 \text{ g/cm}^3$ normiert. Interessant ist, daß sich die Bande nicht verbreitert. Ihre Flanken enden, unabhängig von der Stickstoffdotierung, immer bei etwa 1010 cm^{-1} ($9,9 \mu\text{m}$) und etwa 740 cm^{-1} ($13,5 \mu\text{m}$).

Vergleicht man die aus den in Abbildung 4.25 gezeigten Spektren berechneten Massenabsorptionskoeffizienten (MAK) miteinander, so stellt man fest, daß der Einbau von Stickstoff diesen wesentlich beeinflusst, wie in Abbildung 4.26 zu sehen ist. Der MAK des unter Zugabe von 1 sccm NH_3 hergestellten SiC ist 2,5 mal größer als der des unter Zugabe von 2 sccm NH_3 hergestellten SiC. Mit weiter zunehmendem Anteil von Ammoniak nimmt der MAK des resultierenden Produktes nur noch geringfügig ab.

Die Plasmonenbande konnte bereits durch den Einbau von geringen Mengen Stickstoff eindrucksvoll beobachtet werden und durch unterschiedliche Mengen Ammoniakzugabe vom MIR bis in den sichtbaren Bereich verschoben werden. Durch die schon erwähnten Probleme bei der Bestimmung der elementaren Zusammensetzung der Proben könnte die Lage der Plasmonenabsorption einen Hinweis auf den Anteil

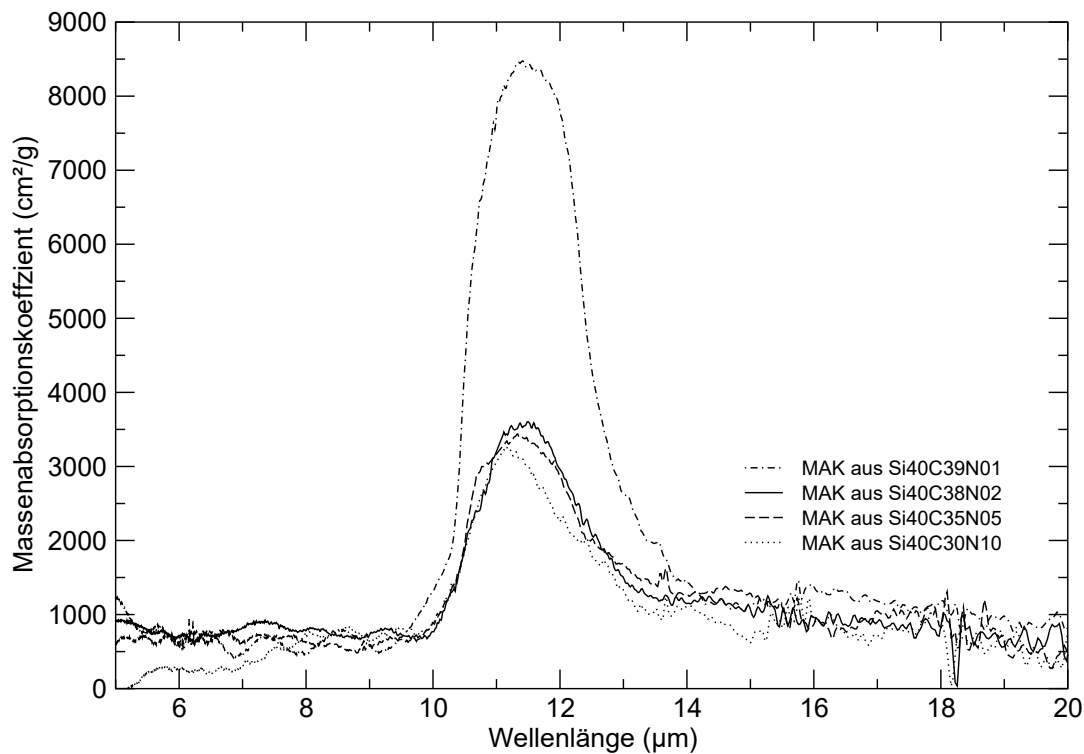


Abbildung 4.26: Die Massenabsorptionskoeffizienten (MAK) wurden aus den Spektren bei verschiedenen Stickstoffanteilen (s. Abbildung 4.25) berechnet.

an Stickstoff in der Probe liefern. Die Abhängigkeit der Lage der Plasmonenabsorption von der Menge des Ammoniakzusatzes ist in Abbildung 4.27 dargestellt. Die Spektren wurden in Form von KBr-Preßlingen im IR- und UV/VIS-Bereich vermessen. Das oberste Spektrum stammt von amorphem Si_3N_4 , hergestellt mit 40 sccm SiH_4 und 80 sccm C_2H_2 . Die nachfolgenden vier Spektren sind die derselben Proben wie in Abbildung 4.25 nach Erwärmung auf Raumtemperatur und die letzten beiden sind im Vergleich dazu die erhaltenen Proben aus Dresden und Riga (vergleiche Abschnitt 4.1). Diese beiden Proben wurden zu Vergleichszwecken gewählt, da sie eine ähnliche Lage der Plasmonenabsorption aufweisen, wie die hergestellten Proben. In der Abbildung ist die Verschiebung der Plasmonenbande in Abhängigkeit vom eingesetzten Stickstoffanteil sehr gut zu sehen. Das Maximum der Absorption verschiebt sich von 5550 cm^{-1} ($1,8\text{ }\mu\text{m}$) für Si40C30N10 bis hin zu 3330 cm^{-1} ($3,0\text{ }\mu\text{m}$) für Si40C39N01. Damit liegt die Plasmonenabsorption von letzterer Probe an ähnlicher Stelle, wie die der Probe aus Dresden. Diejenige der Probe Si40C38N02 liegt ähnlich, wie die der Probe aus Riga. Das Spektrum des Si_3N_4 weist diese Absorption nicht auf. Die Ursache hierfür ist, daß keine freien Ladungsträger in diesem System vorhanden sind, da das Kristallgitter nicht mehr länger dem des SiC entspricht, sondern sich eine amorphe Si_3N_4 -Struktur bildet. Dies kann daraus geschlossen werden, daß sich das Spektrum des amorphen Si_3N_4 durch die Abwesenheit schmalere Banden auf und neben der Absorption bei ca. 960 cm^{-1} ($10,4\text{ }\mu\text{m}$) von dem des kristallinen Si_3N_4 unterscheidet (vergleiche auch Abbildung 4.30 auf Seite 87, in der das Spektrum von kristallinem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ gezeigt ist).

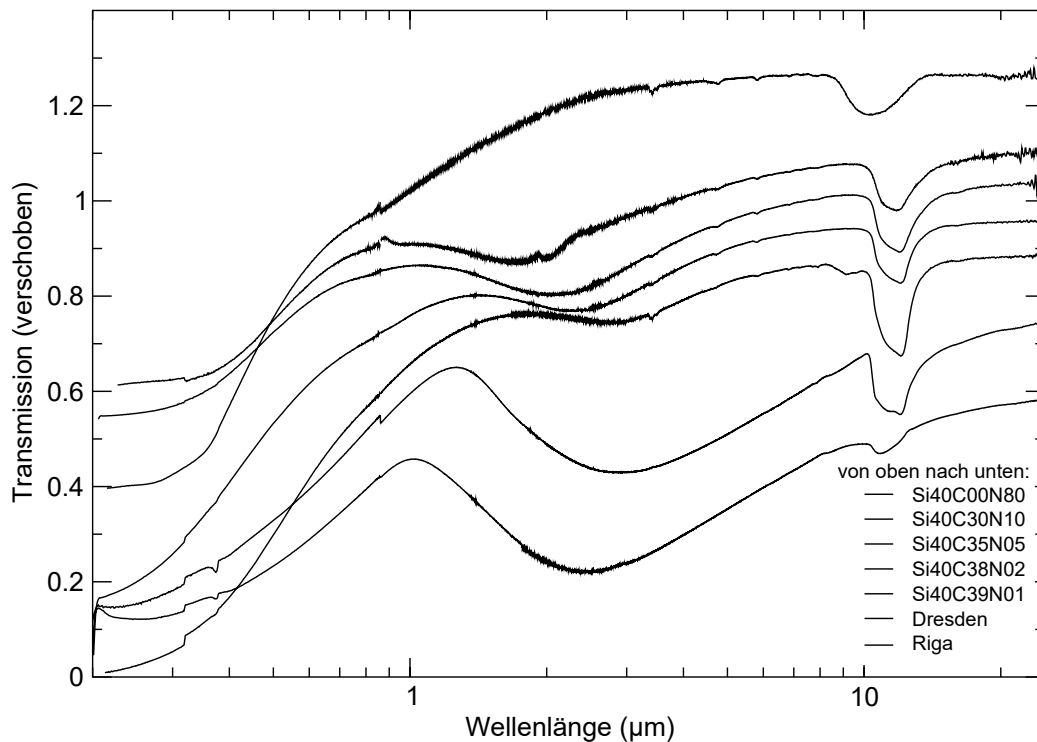


Abbildung 4.27: Die Spektren der schon diskutierten Proben mit verschiedenem Stickstoffgehalt bei RT. Zu Vergleichszwecken sind zwei der aus anderen Labors stammenden Proben mit abgebildet, da sie eine ähnliche Position der Plasmonenbande aufweisen.

In Abbildung 4.28 sind die Ergebnisse der verschiedenen Elementaranalysen in Bezug zum Quadrat der Plasmonenenergie gestellt. Neben den selbst hergestellten Proben sind auch hier zu Vergleichszwecken die kommerziellen Proben (AJ, Dresden und Riga) enthalten. Die Elementzusammensetzung der Probe Dresden wurde naßchemisch vom Hersteller bestimmt, diejenigen von Riga und AJ ebenfalls vom Hersteller, allerdings ohne Angaben der Methode. Die Abkürzungen VEA1 und VEA2 bedeuten Verbrennungselementaranalyse 1 bzw. 2 (beide an verschiedenen Instrumenten durchgeführt) und die Bezeichnung SIMS bedeutet Sekundärionenmassenspektroskopie. Für die SIMS wurde eine Eichsubstanz benötigt. Dafür wurde die Probe aus Riga gewählt, da ihre Angaben zur Elementarzusammensetzung als die exaktesten gewertet wurden, weil diese Probe, im Gegensatz zu der Probe aus Dresden, keine inhomogene Elementverteilung aufwies. Bei der Nano-SIMS werden einzelne Partikel im Ionenstrahl verdampft und deren elementare Bestandteile massenspektrometrisch nachgewiesen, weshalb sich bei einer inhomogenen Probe nicht ausschließen läßt, daß nicht nur SiC:N-Teilchen verdampft werden. Durch das Verdampfen von reinen Kohlenstoffpartikeln neben den SiC:N-Teilchen würde der erhaltene Wert des Stickstoffgehaltes in den SiC:N-Teilchen verfälscht. Aus diesem Grund ist das Ergebnis der Nano-SIMS für die Probe aus Dresden unter Vorbehalt zu betrachten. Der hier gezeigte Zusammenhang zwischen dem Quadrat der Plasmonenenergie und dem

Verhältnis N/SiC im Partikel sollte theoretisch nach dem Drude-Modell linear sein [14]. Dieses Verhalten ist in der Abbildung jedoch kaum zu erkennen. Die Schlußfolgerung daraus ist, daß man sämtlichen Bestimmungen der Elementverhältnisse bzw. der Stickstoffgehalte sehr kritisch gegenüberstehen muß. Dies zeigen im Besonderen auch die erhaltenen Stickstoffgehalten der Probe N10. Wie man in Abbildung 4.28 erkennen kann sind die Analysenergebnisse mit einem großen Fehler behaftet. Alle Ergebnisse stammen von derselben Probe, zwei dieser Ergebnisse wurden sogar mit derselben Analyseverfahren ermittelt. Es gibt zwei Effekte die den theoretisch geforderten linearen Zusammenhang zwischen dem Quadrat der Plasmonenenergie und dem Stickstoffgehalt nicht mehr erwarten lassen. Bei einer großen Anzahl eingebauten Stickstoffs könnte es zu Rekombinationen von zwei freien Elektronen kommen, wodurch diese nicht mehr zur Plasmonenabsorption beitragen. Ein anderer Effekt der Passivierung von Elektronen ist für SiC bekannt. Im Überschuß vorhandener Wasserstoff (SiH_4 und C_2H_2 als Reaktionsgase) kann freie Elektronen passivieren [109], welche dadurch nicht mehr zu einer Plasmonenabsorption beitragen. Die Nutzung der Lage der Plasmonenbande als quantitativen Nachweis für Stickstoff ist somit nicht möglich.

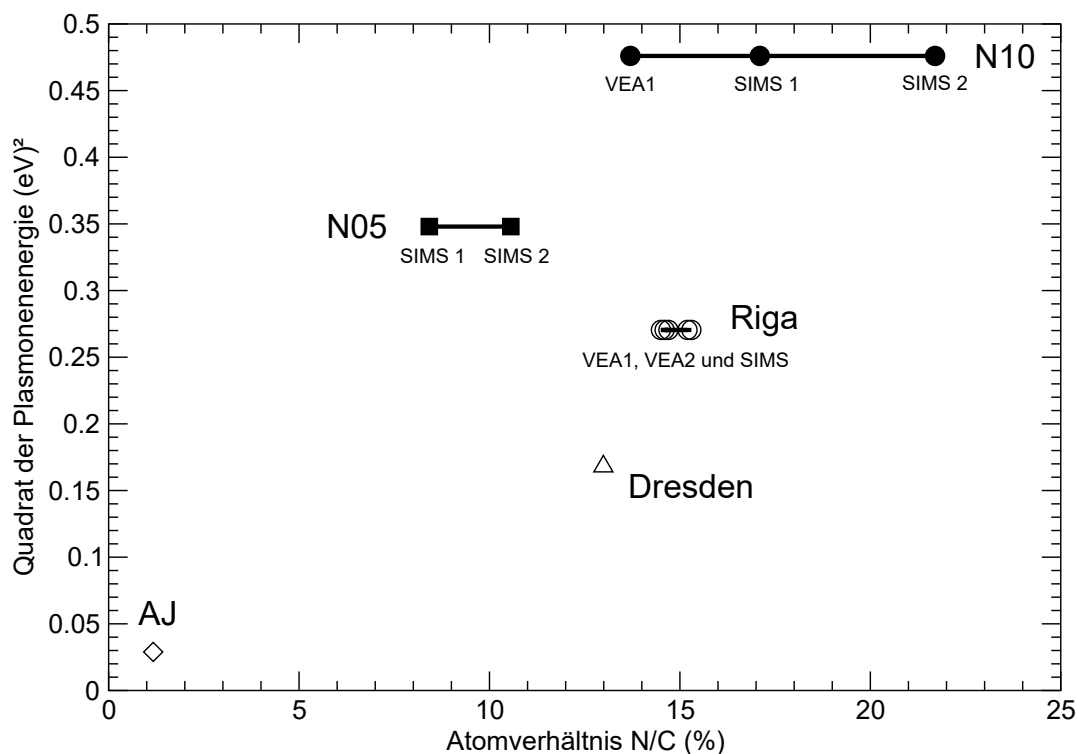


Abbildung 4.28: Alle Ergebnisse der verschiedenen Elementaranalysen der beschriebenen Proben. Die Abbildung setzt den Stickstoffgehalt zu dem Quadrat der Plasmonenenergie, die aus der Lage des Maximums der Plasmonenabsorption ermittelt wurde, in Beziehung.

In Abbildung 4.29 ist das über die verschiedenen Analyseverfahren gemittelte Verhält-

nis N/SiC in Atomprozent im Partikel dem im eingesetzten Reaktionsgas gegenübergestellt. Man erhält eine Art „Sättigungskurve“. Für das Erreichen einer Sättigung könnte es verschiedene Ursachen geben. Zum einen könnte über einem gewissen prozentualen Anteil an Stickstoff im Gas kein weiterer in das Gitter des SiC eingebaut werden. Eine andere Möglichkeit bietet die schon oben genannte Passivierung durch Rekombination freier Elektronen. Und letztlich gibt es noch die für kohlenstoffdotiertes, kubisches Galliumnitrid nachgewiesene Abnahme der Lochintensität bei steigendem Kohlenstoffgehalt [110], deren Ursache bisher nicht geklärt ist. Ähnliches könnte man sich auch für stickstoffdotiertes SiC vorstellen.

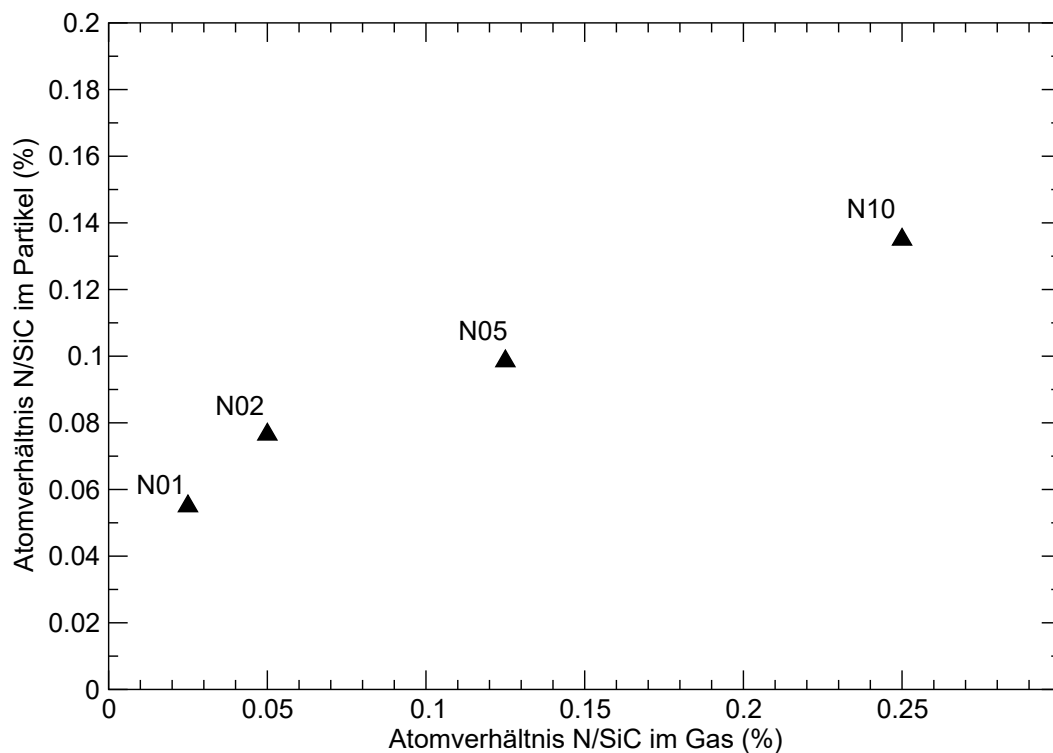


Abbildung 4.29: Hier ist die Effektivität des Einbaus von Stickstoff aus Ammoniak in der Gaphase dargestellt. Dazu wurde die Menge an vorhandenem Stickstoff mit der im Mittel nachgewiesenen Menge an im Partikel eingebauten Stickstoff in Beziehung gesetzt.

Abbildung 4.30 faßt zum Abschluss die Entwicklung von reinem SiC zu reinem Si_3N_4 zusammen. Sie beinhaltet neben den Spektren zweier dotierter Systeme auch ein Spektrum des reinen, kubisch-kristallinen SiC aus der Laserpyrolyse, eines von in der Apparatur hergestelltem amorphem Si_3N_4 und zuletzt dasjenige von kommerziellem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Sowohl für das amorphe Si_3N_4 , als auch für die beiden stickstoffdotierten Proben wurde mit Material aus dem Filter ein Polyethylen-Preßling hergestellt, um auch die Spektren im FIR-Bereich messen zu können. Die minimale Verschiebung des Bandenmaximums mit unterschiedlichem Stickstoffgehalt, in Abbildung 4.25 gezeigt, ist in dieser Darstellung kaum noch zu erkennen. Wie man aus dem Spek-

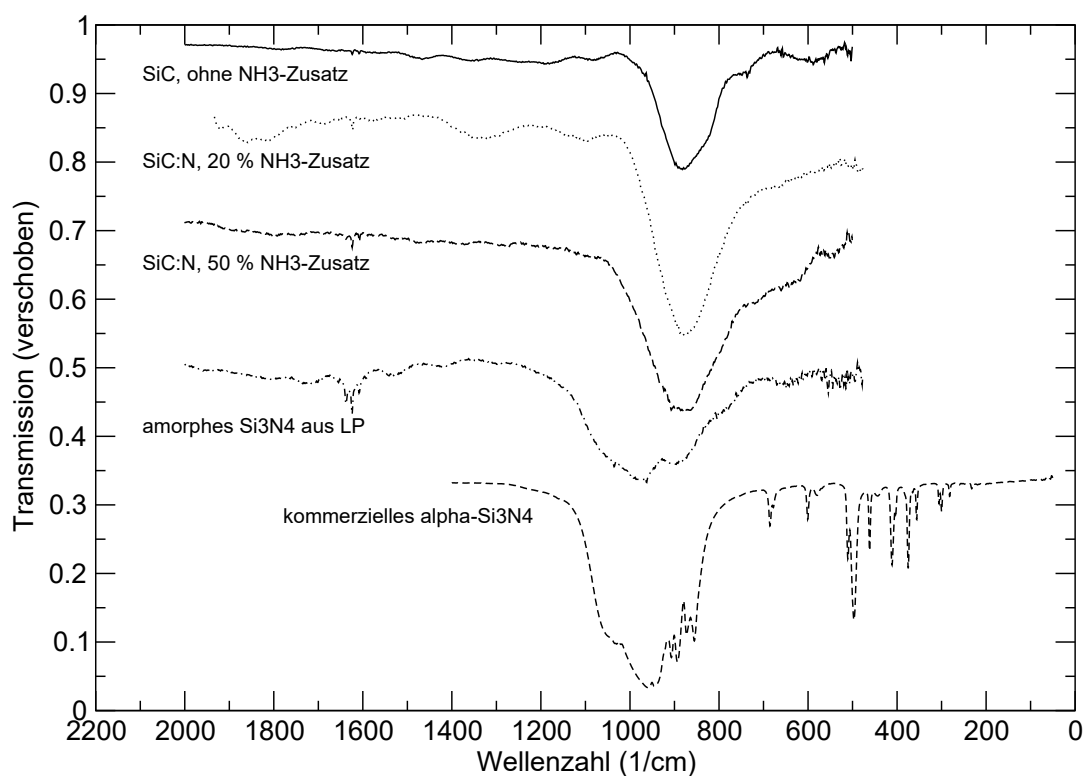


Abbildung 4.30: Die zusammenfassende Abbildung der Entwicklung von reinem SiC über verschieden dotiertes SiC:N und amorphes Si_3N_4 bis hin zu kristallinem $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$.

trum des kommerziellen $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ entnehmen kann, sollten kristalline Siliciumnitrid-Verbindungen im Bereich zwischen 700 und 200 cm^{-1} mehrere Banden aufweisen. Das Spektrum für $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ ist hier nicht gezeigt, da es in Kapitel 5 zum Vergleich mit Sterndaten dargestellt ist. Es besitzt aber ebenfalls Banden in demselben Bereich (vergl. Abbildungen 5.9). Die FIR-Spektren der selbst hergestellten Proben sind nicht dargestellt, da diese keine Banden aufweisen. Wie man in der Abbildung erkennen kann, gleichen die beiden Spektren der Produkte, die unter Ammoniakzusatz hergestellt wurden, eher dem des reinen SiC, als dem des amorphen Si_3N_4 . Würden sich mischkristalline Verbindungen oder reine Nitrid-Kristallite bilden, sollte man ein Spektrum erhalten, das ein Bandenprofil aufweist, welches zwischen dem des reinen SiC und dem des reinen Si_3N_4 liegt. Daraus kann man schlußfolgern, daß sich keine Mischkristalle oder reinen Si_3N_4 -Kristalle bilden, sondern Stickstoff in die Kristallstruktur des SiC eingebaut wird.

Tabelle 4.5 stellt eine Übersicht aller beobachteten IR-Banden dar. Den Banden ist, soweit dies möglich war, eine Schwingung zugeordnet, so daß man Rückschlüsse auf die in der Matrix enthaltenen Substanzen ziehen kann. Einige Banden konnten nicht zugeordnet werden, da über das optische Verhalten ausgefrorener Gase kaum Informationen zu finden sind. Bei den nicht zuzuordnenden Banden handelt es sich sämtlich um sehr schwache Absorptionen. RT bezeichnet Banden bei Raumtemperatur, MI bedeutet Banden von in der Matrix aufgenommenen Spektren.

Tabelle 4.5: IR-Banden von Si/C/H/N-Schwingungen. MI \sim in der Matrix isoliert, RT \sim bei Raumtemperatur.

Maximumslagen (und Bandenlage)		zugeordnete Schwingung bzw. wodurch verursacht
in cm^{-1}	in μm	
n.b.	~ 3250 ($\sim 3,08$)	OH
RT 2961	3,38	CH ₃
RT 2922	3,42	CH ₂
RT 2878	3,47	CH ₃
RT 2856	3,50	CH ₂
MI 2177	4,59	Si-H
RT 2105 ; MI 2127	4,75 ; 4,70	RSi-H
RT 1722	5,81	
MI 1624	6,16	
MI 1608	6,22	
RT 1463	6,84	CH ₂
RT 1378	7,26	CH ₃ / CH ₃
RT 1300	7,69	-CH ₂ -
RT 1261	7,93	CH ₂ -Si-CH ₂
RT 1150;1122;1094;1075;1039	8,70;8,91;9,14;9,30;9,62	Si-C-Si
MI 977	10,24	
RT 973 (1175 bis 729)	10,28 (8,51 bis 13,72)	amorphes Si ₃ N ₄
MI 908	11,01	SiH ₄
MI 883 (1071 bis 750)	11,32 (9,34 bis 13,33)	SiC mit 5 sccm NH ₃
MI 877 (1027 bis 750)	11,40 (9,74 bis 13,33)	SiC ohne und mit wenig NH ₃
RT 846 (979 bis 652)	11,82 (10,21 bis 15,34)	SiC mit 10 sccm NH ₃
RT 834 (979 bis 652)	11,99 (10,21 bis 15,34)	SiC mit 2 und 5 sccm NH ₃
RT 829 (979 bis 652)	12,06 (10,21 bis 15,34)	SiC mit 1 sccm NH ₃
RT 826 (979 bis 652)	12,11 (10,21 bis 15,34)	SiC ohne NH ₃
MI 656	13,70	C ₂ H ₂
MI 656	15,24	NH ₃
RT 617; MI 619;656;730	16,21; 16,16;15,24;13,70	C-SiCH ₃
MI 646	15,78	bei NH ₃ -Zugabe
MI 527	18,98	bei NH ₃ -Zugabe

Mit den hergestellten Proben wurden auch andere Analysen in Analogie zu den SiC-Analysen durchgeführt. In Abbildung 4.31 ist das HRTEM-Bild der Probe N10 und eine Ausschnittsvergrößerung eines interessanten Bereiches dargestellt. Man sieht wiederum eine Anzahl von Netzebenen, die alle den gleichen Abstand, nämlich den des kubischen SiC aufweisen. Das Elektronenbeugungsmuster (s. Abbildung 4.32) bestätigt ebenfalls, daß es sich um kubisch kristallines SiC handelt, also daß Stickstoff in das Kristallgitter des kubischen SiC eingebaut wird. In einem Übersichtsartikel schreibt Lebedev (1999), daß die meisten Untersuchungen zeigen, daß N anstelle von C in das SiC-Gitter eingebaut wird [111]. Es gibt jedoch auch Daten die belegen, daß speziell für β -SiC und dort bei Stickstoffkonzentrationen $\leq 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ der Stickstoff auch auf Si-Plätzen eingebaut wird [111]. Da beides Defekte erzeugt aus denen

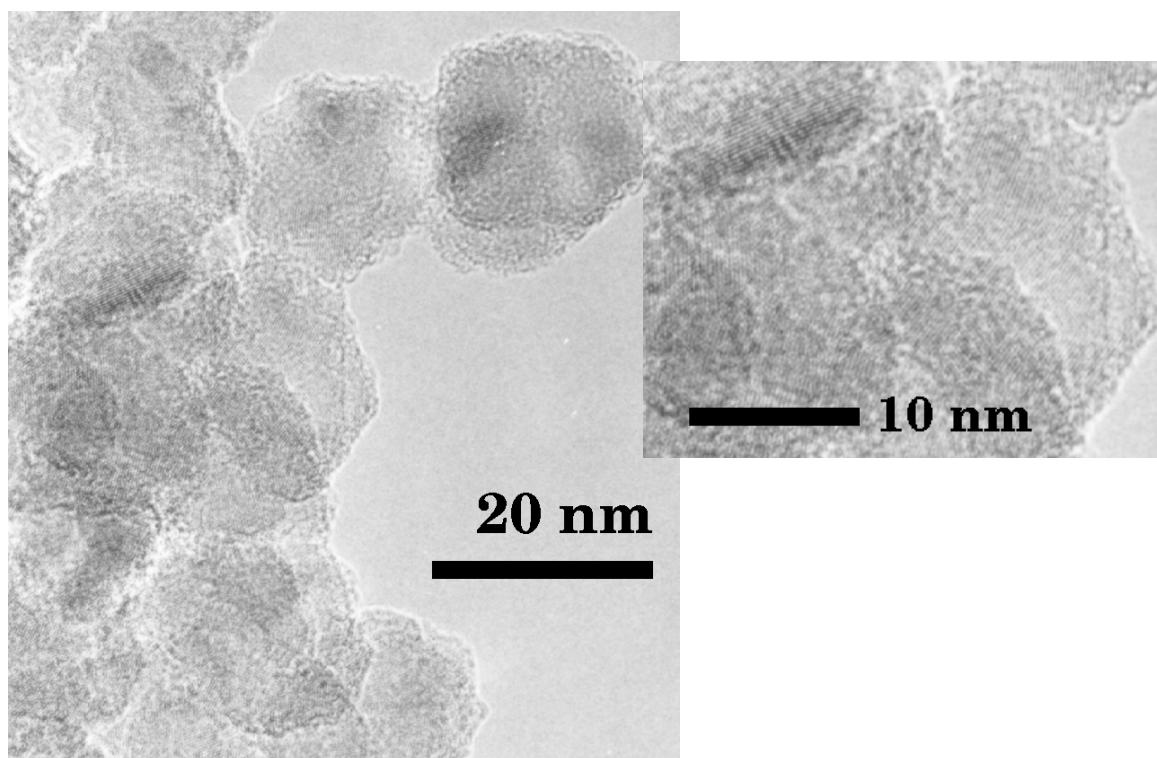


Abbildung 4.31: HRTEM-Aufnahmen einer stickstoffdotierten Probe (links) und eine Ausschnittsvergrößerung eines Bereiches mit Netzebenen.

freie Ladungsträger resultieren, ist es für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit nicht notwendig zu bestimmen an welcher Stelle der Stickstoff eingebunden wird. Die Entstehung von einzelnen reinen Si_3N_4 -Partikeln oder Mischkristallen kann durch diese Analysen natürlich nicht vollständig ausgeschlossen werden, da es nicht möglich ist alle Partikel einer Probe zu betrachten und deren Netzebenenabstände zu vermessen. Ein Indiz gegen das Entstehen solcher Teilchen liefert jedoch die Infrarotspektroskopie (dies wurde im entsprechenden Absatz dieses Abschnittes diskutiert).

Die in Abbildung 4.31 gezeigte Probe wurde auch mittels EDX analysiert. Die Untersuchung ergab eine Zusammensetzung aus Si und Kohlenstoff. Wie in Abschnitt 2.6.3 bereits erwähnt, ist es schwierig mit dieser Methode leichte Elemente nachzuweisen. Dies könnte der Grund sein, weshalb geringe Anteile an eingebautem Stickstoff nicht nachgewiesen werden konnten. Andere Elementaranalysen derselben Probe ergaben Stickstoffgehalte im in Abbildung 4.28 dargestellten Bereich. In der EELS konnte die Bandkante von Stickstoff für diese Probe gefunden werden. Abbildung 4.34 zeigt das erhaltene Verlustspektrum, in dem die drei Bandkanten von Si, C und N zu erkennen sind. Eine quantitative Analyse der Bandkanten konnte nicht durchgeführt werden, da das verwendete HRTEM nicht die Möglichkeit dazu bietet.

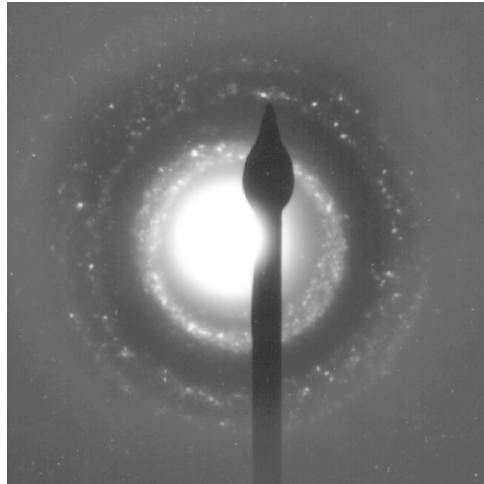


Abbildung 4.32: Das Elektronenbeugungsmuster des in Abbildung 4.31 gezeigten Bereiches.

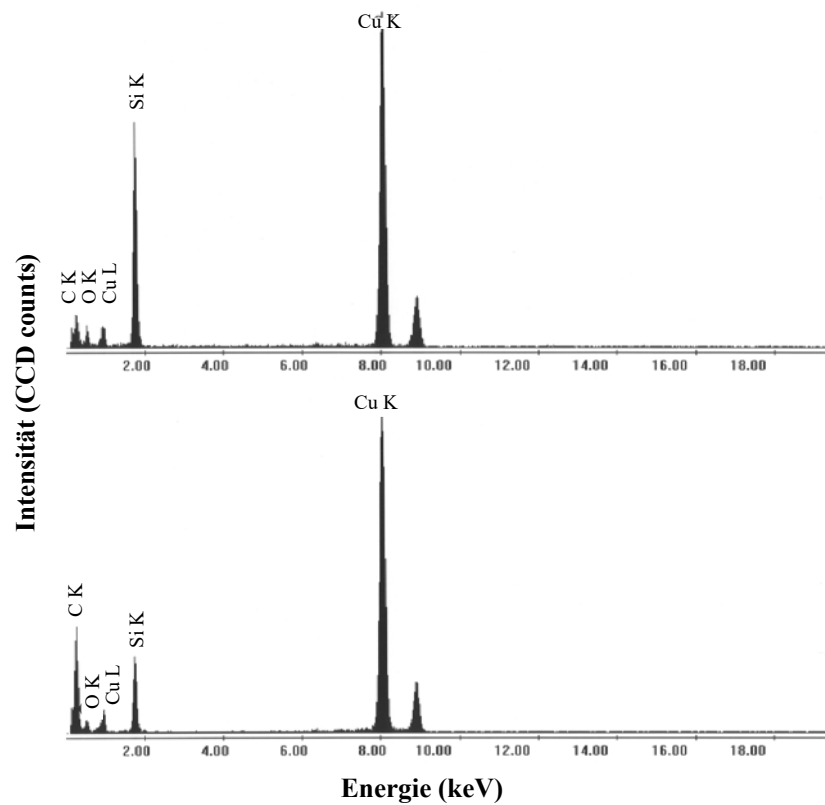


Abbildung 4.33: Verschiedene EDX-Analysen der oben gezeigten Probe an zwei verschiedenen Stellen.

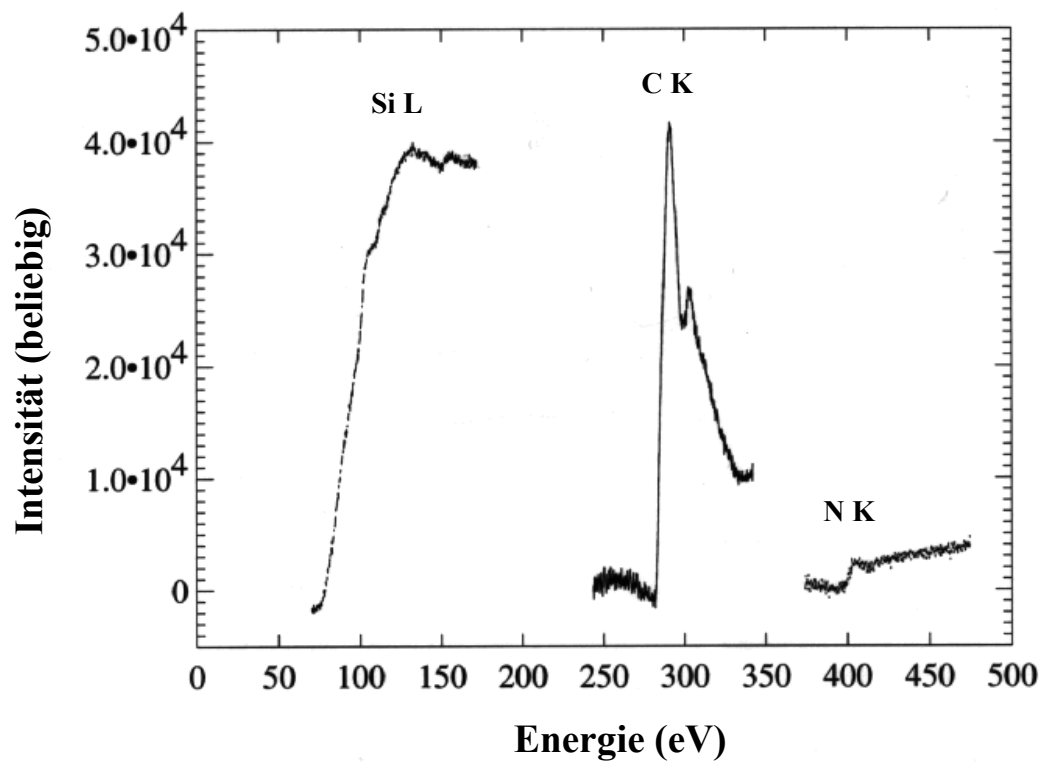


Abbildung 4.34: Das Verlustspektrum der diskutierten Probe. Eine quantitative Bestimmung war an dem benutzten HRTEM leider nicht möglich. Die Abbildung kann nur dienen um zu zeigen, daß Stickstoff in geringen Mengen in der Probe enthalten ist.

Kapitel 5

Astrophysikalische Diskussion

5.1 Probleme der Identifizierung der SiC-Bande

5.1.1 Astronomische Beobachtungen

Im Abschnitt 2.5 wurde bereits die astrophysikalische Relevanz von SiC dargestellt. Hier soll nun ein Überblick über die Probleme bei der Identifizierung der SiC-Bande in astronomischen Objekten gegeben werden.

Nachdem Rechnungen im thermodynamischen Gleichgewicht von Friedemann et al. (1969) [112], [113] und Gilman et al. (1969) [114] voraussagten, daß sich SiC in der Umgebung von Kohlenstoffsternen bilden könnte, fanden Hackwell (1972) [115] und Treffers & Cohen (1974) [116] erste empirische Hinweise im Infrarotspektrum solcher Sterne. Treffers & Cohen interpretierten die beobachtete $11,3\,\mu\text{m}$ -Bande als Emissionsbande von kleinen SiC-Teilchen zwischen der TO- und der LO-Mode. Weitere Spektren wurden durch die IRAS-Mission gewonnen (Little-Marenin (1986) [75], Goebel et al. (1995) [117]). Pégourié (1988) [118] leitete aus Laborspektren optische Daten für „zirkumstellares“ SiC ab, um eine Grundlage der Untersuchung des optischen Verhaltens des zirkumstellaren SiC zu schaffen. Bei der Bestimmung dieser optischen Daten ging er von der Annahme kugelförmiger Teilchen aus, was keine allgemeingültigen optischen Konstanten liefert. Berechnet man aus diesen Daten das Profil der Absorptionsbande für wiederum kugelförmige Teilchen in Vakuum, so erhält man ein ungefähr richtiges optisches Verhalten. Für Berechnungen, die über die geforderten Voraussetzungen hinaus gehen, sind diese Daten jedoch nicht geeignet, d.h. sie können nicht zum Vergleich mit Labordaten herangezogen werden.

Die dem SiC zugewiesene Bande bei $\sim 11,3\,\mu\text{m}$ im Spektrum von Kohlenstoffsternen zeigt einige Variationen, die es vielleicht ermöglichen, die Zusammensetzung und Struktur der verursachenden Teilchen zu analysieren. Little-Marenin (1986) analysierte 176 Spektren von starken Infrarotquellen der IRAS-LRS-Datenbank und entdeckte eine Verschiebung des Bandenmaximums zu $11,6\,\mu\text{m}$ für 4% der Spektren [75]. Die Mehrzahl der Spektren enthält eine Bande mit ihren Maximum bei $11,15 \pm 0,10\,\mu\text{m}$ mit einer Halbwertsbreite von $1,6 \pm 0,15\,\mu\text{m}$. In weiteren Untersu-

chungen der Bande von Baron et al. (1987) [119] oder Goebel et al. (1995) [117] wurden die Variationen in der Lage und dem Profil in noch größerem Ausmaß nachgewiesen.

Es gibt bisher drei verschiedene Versuche, diese Variationen zu erklären. Baron et al. (1987) [119] und Goebel et al. (1995) [117] fanden eine Abhängigkeit der Verschiebung des Bandenmaximums vom Auftreten einer weiteren Bande bei $8,5\,\mu\text{m}$ und eines erhöhten Strahlungsflusses im FIR. Sie erklärten diese durch einen gesteigerten Beitrag von wasserstoffhaltigem amorphem Kohlenstoff (a:C-H) zum Spektrum. Wenn die Interpretation der IRAS Spektren von Goebel et al. (1995) und Baron et al. (1987) in Bezug auf einen Anteil a:C-H korrekt ist, dann weisen nur Sterne mit sehr hohen Kontinuumtemperaturen (Klasse 4 in Goebel et al. (1995) [117]) eine reine SiC-Bande auf. Diese Bande besitzt ihr Maximum immer bei $11,3\,\mu\text{m}$. Später wurden Daten aus terrestrischen Beobachtungen mit dem UKIRT (United Kingdom Infra-Red Telescope) gewonnen und von Speck et al. (1997) analysiert [100]. Diese Beobachtungen zeigen bei etwa einem Drittel der Spektren Lagen des Bandenmaximums größer als $11,4\,\mu\text{m}$. In diesen Daten wird für Kontinuumtemperaturen größer als 1000 K eine starke Bande bei $11,3\,\mu\text{m}$ beobachtet, die ein nahezu symmetrisches Bandenprofil mit einer Halbwertsbreite von $1,75\,\mu\text{m}$ aufweist. Die Profile sind nur nahezu symmetrisch, da es Anzeichen für eine Schulter bei etwa $11,8\,\mu\text{m}$ gibt. Speck et al. (1997) versuchten die Variationen durch verschiedene kristallographische Polytypen des SiC zu erklären. Die von ihnen analysierten UKIRT-Spektren passten sie mit verschiedenen Laborspektren von SiC unterschiedlichen Polytyps an. Ein Problem dieser Betrachtungen könnte die Selbstabsorption darstellen, die von Speck et al. (1997) [100] benutzt wurde, um die Banden zu fitten. Diese Selbstabsorption könnte das Bandenprofil drastisch stören und sehr breite Profile erzeugen, die scharfe oder flache Maxima bei größeren Wellenlängen aufweisen. Sie könnte somit eine weitere Erklärung der Verschiebung des Bandenmaximums zu $11,9\,\mu\text{m}$ sein, was für geringere Kontinuumtemperaturen beobachtet wurde. In den UKIRT-Beobachtungen wurde die einzige bis dahin bekannte SiC-Bande in Absorption von AFGL 3068 [120] bestätigt und drei weitere Objekte gefunden, die ebenfalls eine SiC-Absorption zeigen (IRAS 02408+5458, IRAS 21318+5631 und AFGL 2477) [100]. Papoular et al. (1998) [15] zeigten, daß auch verschiedene Kornformen der Nanopartikel in der Lage sind, die verschiedenen beobachteten Banden zu erklären. Trotz aller Hinweise auf eine breite Variation der Bande wird in Veröffentlichungen bis heute meist der historische Begriff der „ $11,3\,\mu\text{m}$ -Bande des SiC“ verwendet.

Diese Diskussion der Variationen der Bande ist jedoch in Betracht der schlechten Auflösung und des geringen spektralen Bereiches der verwendeten Spektren kritisch zu betrachten. Das Kontinuum ist aufgrund des eingeschränkten Bereiches dieser Spektren nur schwer zu bestimmen und Fehler in dessen Bestimmung könnten falsche Untergrundkorrekturen zur Folge haben, die wiederum das Profil der Bande und die Lage des Maximums entscheidend verfälschen würden. Außerdem können Molekülbanden in diesen Spektren nicht nachgewiesen werden, da diese zu schmal sind oder außerhalb des beobachteten spektralen Bereiches liegen. Auch dies könnte die Bestimmung des Kontinuums beeinflussen bzw. können diese nicht detektierten Banden sogar direkten Einfluß auf das Bandenprofil haben, sollten sie auf die untersuchte Bande aufgesetzt sein. Zu diesen im astrophysikalischen Kontext wichtigen

Problemen, kommt nun noch die Schwierigkeit der Charakterisierung des optischen Verhaltens kleiner Teilchen durch den starken Einfluß der Partikelmorphologie (vgl. Abschnitt 2.3) hinzu. Außerdem besitzt SiC nur eine einzige relativ breite Bande, an der kleine Veränderungen nur schwer zu erkennen sind.

Die neuesten astronomische Daten stammen von Beobachtungen des ISO (Infrared Space Observatory). Der spektrale Bereich in dem Daten (Datenbank der ESA: <http://www.iso.vilspa.esa.es>) vorliegen ist größer und die Auflösung über diesen Bereich ist höher, als es bei bisherigen Beobachtungen der Fall war. Dadurch ist eine genauere Korrektur des Untergrundes und der Nachweis bisher verborgen gebliebener Molekülbanden möglich. Abbildung 5.1 zeigt einige ISO-Spektren, die eine SiC-Emission aufweisen. An den Datensätzen wurden bisher keinerlei Korrekturen vorgenommen. Einige dieser beobachteten Spektren werden nach der Korrektur des Kontinuums zum Vergleich mit Labormessungen dienen.

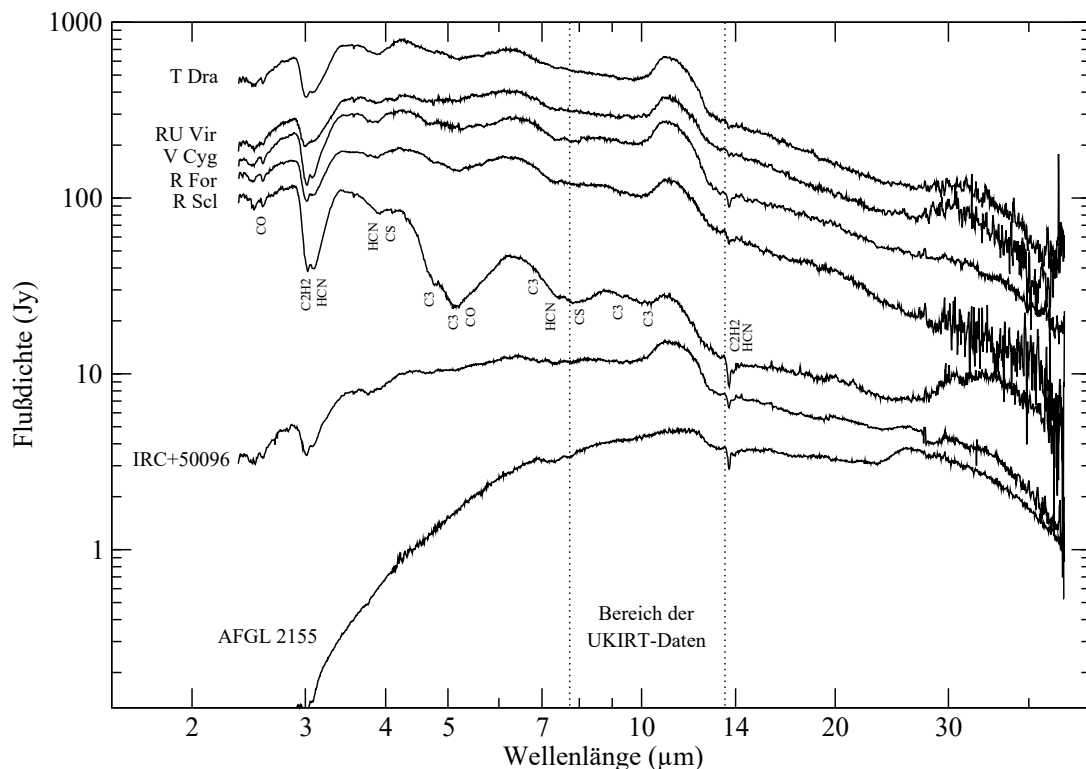


Abbildung 5.1: Hier sind ISO-Spektren von Objekten zu sehen, die eine Emission in der $11\text{ }\mu\text{m}$ -Region aufweisen. Die ISO-Datensätze stammen aus der Datenbank der ESA (<http://www.iso.vilspa.esa.es>). Zum Vergleich ist der wesentlich kleinere Bereich der UKIRT-Daten gezeigt.

Bisher erschienene Veröffentlichungen zu den neuen ISO-Spektren beschäftigen sich jedoch nicht mit der SiC-Emissionsbande, sondern meist mit Molekülspektren (s. z.B. Aoki et al. (1998) [121]). Aoki et al. (1999) untersuchen die Molekülspektren von

HCN und C_2H_2 , deren Banden in der Nähe der SiC-Bande liegen [19]. Jørgensen et al. (2000) [122] haben ISO-SWS-Daten der Kohlenstoffsterne TX Psc, V460 Cyg und TT Cyg analysiert und diskutieren das Auftreten einer C_2H_2 -Absorption im $14\mu\text{m}$ -Bereich. Diese Absorption würde entscheidenden Einfluß auf das SiC-Bandenprofil haben, da die Emission der SiC-Bande in den langwelligen Bereich erweitert werden müßte, sollte die breite C_2H_2 -Absorption auftreten und unberücksichtigt bleiben. Neben dieser Absorption treten in beobachteten Spektren noch andere Banden auf. Charakteristisch für Kohlenstoffsterne sind die in Abbildung 5.1 am Beispiel von R Scl und in Abbildung 5.2 markierten Absorptionen [122].

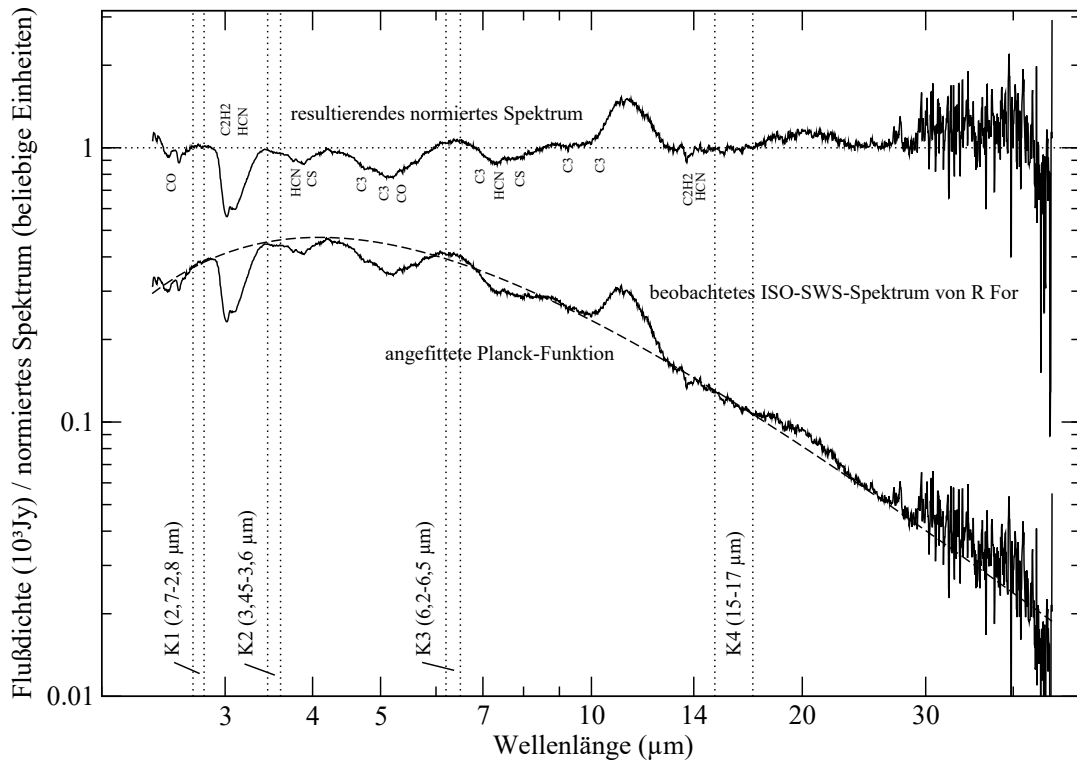


Abbildung 5.2: Die Korrektur des Sternspektrums von R For durch Anpassen einer Planck-Funktion und anschließender Division des Sternspektrums durch diese. K bedeutet angenommene Bereiche des Kontinuums ohne Banden, die zur Anpassung der Planck-Funktion zugrunde gelegt wurden. Die gestrichelte Linie ist das angepasste Kontinuum, also die Planck-Funktion, die gepunktete Linie stellt die Normierungsgrenze dar.

In Abbildung 5.2 ist die Korrektur des Kontinuums durch Division mit einer angepassten Planck-Funktion dargestellt. Im betrachteten Fall handelt es sich um das Spektrum des Sternes R For. Das resultierende normierte Spektrum zeigt deutlich die SiC-Emission bei $11,2\mu\text{m}$. Die Korrektur des Kontinuums gelingt nicht in allen Fällen so gut, wie bei dem hier gezeigten Beispiel. Die angebrachte Korrektur durch eine Planck-Funktion ist nur eine Näherung. Problematisch ist diese Metho-

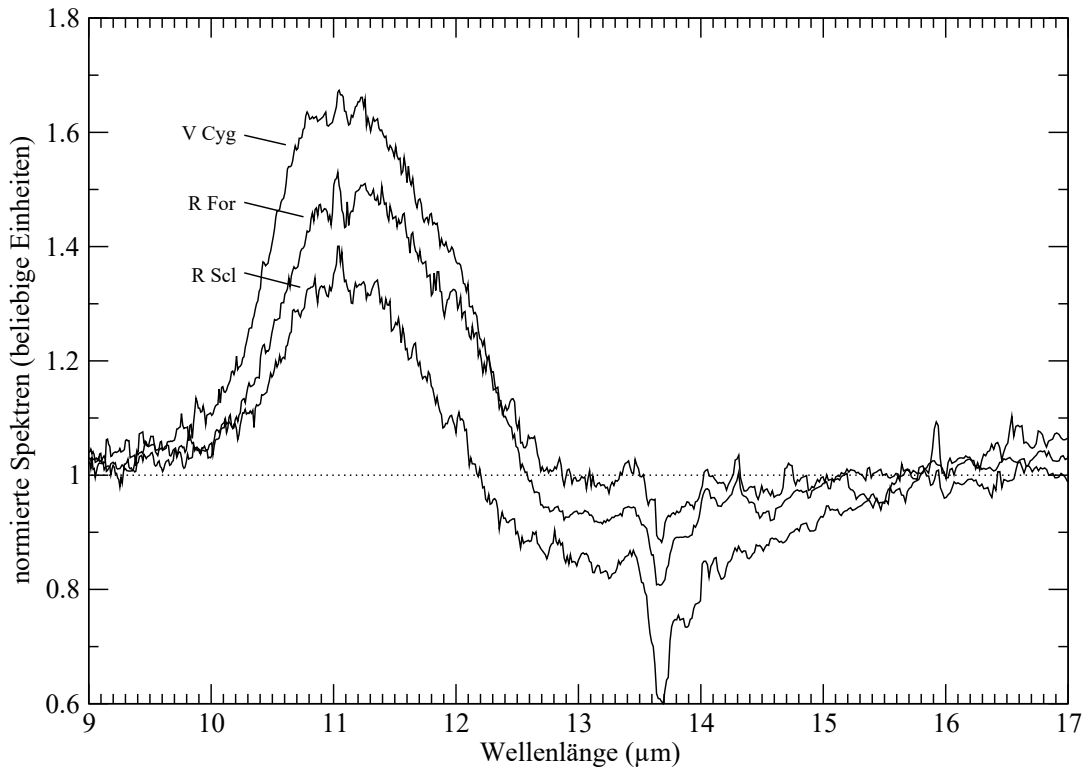


Abbildung 5.3: Hier sind drei normierte ISO-Spektren von verschiedenen Kohlenstoffsternen abgebildet. Die Kontinuumskorrektur erfolgte, wie in Abbildung 5.2 gezeigt. Die gepunktete Linie stellt die Normierungsgrenze dar, oberhalb derer sich Banden in Emission und unterhalb derer sich Banden in Absorption zeigen.

de, da das zu korrigierende Spektrum keinesfalls nur von Materialien mit gleicher Temperatur stammt, was jedoch bei dieser Korrekturmethode angenommen werden muß. Außerdem muß man Bereiche des Spektrums auswählen, an denen es dem Kontinuum entsprechen soll. Wird hier ein Bereich vorgegeben in dem eine Bande, Absorption oder Emission, liegt, erhält man eine falsche Korrektur. Die als Kontinuumsstützstellen ausgewählten Bereiche für die Anpassung der Planck-Funktion, sind in der Abbildung 5.2 gekennzeichnet. Die Stützstellen und ihre Gewichtung wurden variiert, jedoch keine besseren Resultate erzielt. Eine andere Variable, deren Startwert nicht für alle Spektren gleich gewählt werden konnte, ist die Temperatur. Die in Abbildung 5.1 gezeigten Spektren konnten alle mit demselben Startwert für die Temperatur von 1000 K angepaßt werden. Für die Anpassung des Kontinuums der Sterne, die lt. Speck et al. (1997) [100] die SiC-Bande in Absorption zeigen (s. Abbildung 5.7), mußten niedrigere Starttemperaturen gewählt werden. Dies ist aufgrund der beobachteten Absorptionsbande auch nachzuvollziehen, da nur kalter Staub absorbiert, während heißer Staub emittieren würde. Anhand des in den Abbildungen 5.1 und 5.7 zum Vergleich gezeigten Bereiches der UKIRT-Spektren kann man erkennen, wieviel schwieriger es ist eine korrekte Kontinuumskorrektur dieser Spektren vorzunehmen. Der kurze spektrale Bereich eignet sich kaum, um eine Planck-Funktion anzupassen, da das Maximum der Emission nicht in diesem

Bereich liegt. Außerdem fehlt der wichtige Bereich von 13 bis 17 μm in dem mehrere, durch C_2H_2 verursachte Absorptionsbanden liegen können.

Abbildung 5.3 zeigt drei ISO-Spektren nach der Korrektur des Kontinuums mit der oben beschriebenen Methode. Wie man in der Abbildung erkennen kann, zeigt sich bei V Cyg die reine SiC-Emission bei 11,1 μm , während in den Spektren von R Scl und R For die SiC-Emission mit einer breiten Absorption im 14 μm -Bereich überlappt. Alle drei Spektren zeigen zwei schmalere Absorptionen unterschiedlicher Intensität bei 13,7 μm und 13,9 μm . Diese neben der SiC-Emission auftretenden Absorptionen stammen laut Jørgensen et al. (2000) [122] von C_2H_2 bei photosphärischen Temperaturen (breite Absorption) und C_2H_2 bei 631 K (beide schmale Absorptionen). Es scheint auch, als wären die Intensitäten dieser C_2H_2 -Banden aneinander gekoppelt. R Scl zeigt die intensivste, schmale Doppelbandenstruktur und auch die stärkste Absorption der breiten Bande. Da die breite Absorption mit der SiC-Bande überlappt, ist es schwierig das Kontinuum korrekt zu bestimmen. Die SiC-Emission des Sternes R Scl scheint schmäler zu sein, als die in den Spektren der beiden anderen Sterne. Ob es sich bei dieser Änderung des Bandenprofils um einen Fehler durch die Kontinuumskorrektur oder eine reale Beobachtung handelt, bleibt zu prüfen. Da die Breite der Bande, wie in dieser Arbeit gezeigt, jedoch kaum variiert, sondern sich durch verschiedene Einflüsse eher das Bandenprofil ändert, muß davon ausgegangen werden, daß die scheinbare Verschmälerung der Bande bei R Scl durch die Überlagerung mit der C_2H_2 -Absorption zustande kommt und keine reale Beobachtung ist.

5.1.2 Laborexperimente

Betrachtet man die im Abschnitt 5.1.1 dargestellte, komplexe Problematik der Identifizierung und Charakterisierung der die Bande verursachenden Nanopartikel (s. a. Sandford et al. (1996) [123]), sind detaillierte Laboruntersuchungen notwendig, will man die Variationen in der beobachteten 11+ μm Bande verstehen. Untersuchungen an SiC-Nanopartikeln sind in der astrophysikalischen Literatur kaum vorhanden. Die unter Astronomen bekanntesten Studien sind, in chronologischer Reihenfolge, diejenigen von Spitzer et al. (1959a/b) [124] [125] über α -SiC-Kristalle und eine β -SiC-Schicht, Dorschner et al. (1977) [126] über kommerzielles, schwarzes α -SiC, Stephens (1980) [127] über β -SiC aus einer Lasersynthese, Friedemann et al. (1981) [128] über kommerzielles, schwarzes und grünes α -SiC-Pulver und dessen Größensfraktionierung durch Sedimentation, Borghesi et al. (1983/1985/1986) [129] [99] [130] über mehrere kommerzielle α -SiCs (auch sedimentiert) und ein kommerzielles β -SiC bzw. Blanco et al. (1994/1998) [131] [132] über Mischungen beider Polytypen, sowie Pégourié (1988) [118] über die Berechnung der dielektrischen Funktion aus einem Laborspektrum von SiC 600 (von Borghesi et al.). Neuere Messungen stammen von Papoular et al. (1998) [15] an zwei β -SiC Pulverproben, eine durch Laserpyrolyse hergestellt und die andere kommerziell erworben, sowie von Speck et al. (1999) [133] an Schichten von α - und β -SiC. Eine Übersicht der von den Autoren verwendeten Proben und einige physikalische und optische Charakteristika der Proben bzw. der erhaltenen Spektren sind in Tabelle 5.1 zusammengefaßt. Unter Vorbehalt sind die

Proben zu betrachten, die nicht in Form kleiner Teilchen vorliegen, da sich ihr optisches Verhalten von dem kleiner Teilchen unterscheidet. Aus diesem Grund sind die optischen Charakteristika der Proben von Spitzer et al. und Speck et al. nicht mit den anderen zu vergleichen, wie es Speck et al. (1999) jedoch getan haben [133].

In allen diesen Veröffentlichungen blieb die Beeinflussung des Bandenprofils durch Form und Größe der Partikel und durch das umgebende Medium (Matrix) unbeachtet von den Autoren oder wurden nicht korrekt einbezogen, obwohl diese Einflüsse schon 1974 von Treffers & Cohen [116] diskutiert und später im Detail von Bohren & Huffman (1983) [14] untersucht wurden. Es findet sich immer wieder der Ausdruck „Matrixshift“, der eine Verschiebung der Bande in Abhängigkeit vom Matrixmaterial erklären soll (s. z.B. Friedemann et al. (1981) [128]). Es stellt sich aber heraus, daß es diesen „Matrixshift“ in der angewendeten Form, nämlich einer Verschiebung der gesamten Bande um einen gewissen Betrag, nicht gibt (s. Abschnitt 2.3.3). Es handelt sich lediglich um eine Verschiebung des Maximums der Bande, wobei die Position der Bande weiterhin zwischen den Frequenzen der TO- und LO-Mode verbleibt. Genauer müsste man sagen, es handelt sich um eine Veränderung des Bandenprofils, einen „Matrixeffekt“.

Tabelle 5.1: Eine Übersicht der unter Astronomen bekanntesten SiC-Staubanalogmaterialen aus Laborstudien und einiger ihrer Eigenschaften. Die Proben sind chronologisch geordnet. Die mittleren Durchmesser sind in nm, die Wellenlängen der optischen Charakteristika in μm angegeben. as bedeutet asymmetrisch, s bedeutet symmetrisch; Diese Angaben beziehen sich auf die Kornform (s \sim runde oder leicht ellipsoidale Form; as \sim unregelmäßige Form). Die in Klammern angegebenen Maximumlagen für die Proben SiC 212 und SiC 4h von Papoulet et al. (1998) sind die nach der Methode dieser Autoren berechneten Werte für die Maxima in Vakuum anstelle von KBr. Die Abkürzung sed. bedeutet, daß eine Größenfraktion durch Sedimentation abgetrennt wurde.

Bezeichnung u. Polytyp	Probenform (Messmethode)	Kornform; \emptyset Durchm.	opt. Charakteristika (Pos. von-bis; Max.)	Quelle
α -HfSiC	Kristall	– ; –	10,2-13,0; 12,3	Spitzer et al. (1959a) [124]
β -SiC	Schicht	– ; –	10,5-14,2; 12,6	Spitzer et al. (1959b) [125]
SiC (β)	Partikel (auf KBr)	as ; 9	10,2-14,1; 12,3 u. 11,0	Stephens (1980) [127]
black α -SiC	Partikel (in KBr)	– ; sed. 210	10,1-14,2; 11,7	Friedemann et al. (1981) [128]
green α -SiC	Partikel (in KBr)	– ; sed. 180	10,1-14,2; 11,8	Friedemann et al. (1981) [128]
SiC N (α)	Partikel (in KBr)	as ; sed. 50	10,1-14,4; 11,9	Borghesi et al. (1985) [99]
SiC 1200 (α)	Partikel (in KBr)	as ; sed. 110	10,1-15,1; 11,8	Borghesi et al. (1985) [99]
SiC 600 (α)	Partikel (in KBr)	as ; sed. 40	10,1-13,3; 11,6	Borghesi et al. (1985) [99]
β -SiC	Partikel (in KBr)	s ; 20	10,1-12,9; 11,4	Borghesi et al. (1985) [99]
α -SiC	s. SiC 600	s. SiC 600	Ber. DF aus SiC 600	Pégourié (1988) [118]
SiC 212 (β)	Part. (in/auf KBr)	as ; 10	10,2-13,4; 12,2 u. 11,0 (11,9 u. 10,8)	Papoulet et al. (1998) [15]
SiC 4h (β)	Part. (in/auf KBr)	as ; 20	10,3-13,5; 11,5 (11,2)	Papoulet et al. (1998) [15]
α -SiC	Schicht	– ; –	10,2-14,3; 11,8	Speck et al. (1999) [133]
β -SiC	Schicht	– ; –	10,2-13,0; 11,4	Speck et al. (1999) [133]

Bisher wurde in der Literatur festgestellt, daß die beobachteten astronomischen Bandenprofile am besten durch α -SiC angepaßt wurden, obwohl in Meteoriten gefundene SiC-Körner hauptsächlich den β -Polytypen aufweisen [87] [89] [100] [134]. Diese Diskrepanz zwischen Labordaten, beobachtetem Bandenmaximum und me-

teoritischem SiC konnte zunächst nicht geklärt werden. Anfangs versuchte man die beobachteten Profile mit Mischungen aus α - und β -SiC anzupassen (s. z.B. Blanco et al. (1994) [131]). Bei diesen Betrachtungen wurde immer wieder der „Matrixshift“ herangezogen, um das Maximum der Bande des Laborspektrums an die Stelle des beobachteten Maximums zu schieben. Speck et al. (1997) paßten die beobachteten Bandenprofile in 30 Objekten an [100]. Verwendet wurden hierfür die, im obigen Absatz als unter Astronomen bekannt genannten Daten von Friedemann et al. (1981) [128], Pégourié (1988) und Borghesi et al. (1985) [99]. Als Ergebnis fanden Speck et al. (1997), daß sich nur α -SiC eignet, um das beobachtete Bandenprofil zu erhalten und nahmen einen Mechanismus an, der α - in β -SiC umwandelt, um in Meteoriten gefundenes β -SiC zu erklären [100]. 1999 veröffentlichten Speck et al. neue Labordaten von dünnen Schichten aus α - und β -SiC [133]. Da sie keine Unterschiede zwischen den Spektren ihrer Proben, α - und β -SiC in Form dünner Filme, die in einer Diamantzelle vermessen wurden und den Spektren von in KBr eingebetteten Partikelproben fanden, stellten sie korrekterweise fest, daß es den in der Literatur verwendeten „Matrixshift“ nicht gibt. Dabei ließen sie jedoch unbeachtet, daß das optische Verhalten dünner Schichten nicht dem kleiner Teilchen entspricht. Da sie keinerlei Matriceinfluß mehr berücksichtigten, kamen sie zu dem Schluß, daß es sich bei dem verursachenden Material der $11+\mu\text{m}$ -Bande nur um β -SiC handeln könne. Bereits 1998 wiesen Papoular et al. [15] jedoch erneut auf die Wichtigkeit des „Matrixeffektes“ hin und veröffentlichten eine exakte Methode zu dessen Korrektur unter der Voraussetzung bekannter optischer Konstanten des Materials. Diese Methode wurde von Mutschke et al. (1999) [55] verwendet, um den „Matrixeffekt“ für in KBr eingebettete SiC-Proben zu korrigieren.

Wie bereits erwähnt, sind die vorhandenen experimentellen Studien an insgesamt etwa 15 Proben weder systematisch noch ausreichend. Neue Untersuchungen an Analogmaterialien wurden im Rahmen dieser Arbeit durchgeführt und die Ergebnisse in Kapitel 4 dargelegt.

5.2 Vergleich von experimentellen und beobachteten Spektren

5.2.1 Emissionsprofile

In diesem Abschnitt soll diskutiert werden, in welcher Form die neuen experimentellen Daten Astrophysikern bei der Bewertung ihrer Beobachtungen in Bezug auf die $11+\mu\text{m}$ -Bande des SiC dienen könnten. Die SiC-Bande wird hier mit Absicht nicht als $11,3\mu\text{m}$ -Bande bezeichnet, da ihr Maximum einigen Variationen unterliegt, wie im vorigen Abschnitt diskutiert wurde und auch hier in Abbildung 5.4 an den normierten ISO-Daten verschiedener astronomischer Objekte gezeigt ist. In dieser Abbildung erkennt man, daß die Lage des Maximums der Bande in den Spektren von IRC+50096 und AFGL2155 von der in den anderen Spektren verschieden ist. Alle gezeigten ISO-Datensätze stammen aus der Datenbank der ESA (<http://www.iso.vilspa.esa.es>).

Tabelle 5.2: Übersicht der astronomischen Objekte, deren ISO-Spektren verwendet wurden und die aus der Anpassung der Planck-Funktion erhaltene Temperatur $T_{Planck-Fit}$ für die Kontinuumskorrektur.

IRAS-Name	andere Namen	Objektbeschreibung (lt. Simbad-Datenbank)	$T_{Planck-Fit}$ (K)
17556+5813	T Dra, AFGL2040	Var. St. v. Typ Mira Cet	1168
20396+4757	V Cyg, AFGL2632	Var. St. v. Typ Mira Cet	1135
12447+0425	RU Vir, AFGL1579	Var. St. v. Typ Mira Cet	1033
02270-2619	R For, AFGL337	Var. St. v. Typ Mira Cet	1247
01246-3248	R Scl, AFGL215	C-Stern	2320
03229+4721	V384 Per, AFGL489	C-Stern	823
18240+2326	AFGL2155	C-Stern	488
23166+1655	AFGL3068, LL Peg	Var. St. v. Typ Mira Cet	297
02408+5458		Var. St. v. Typ Mira Cet	270
21318+5631	AFGL5625	Var. St. v. Typ Mira Cet	304
19548+3035	AFGL2477	IR-Quelle	298

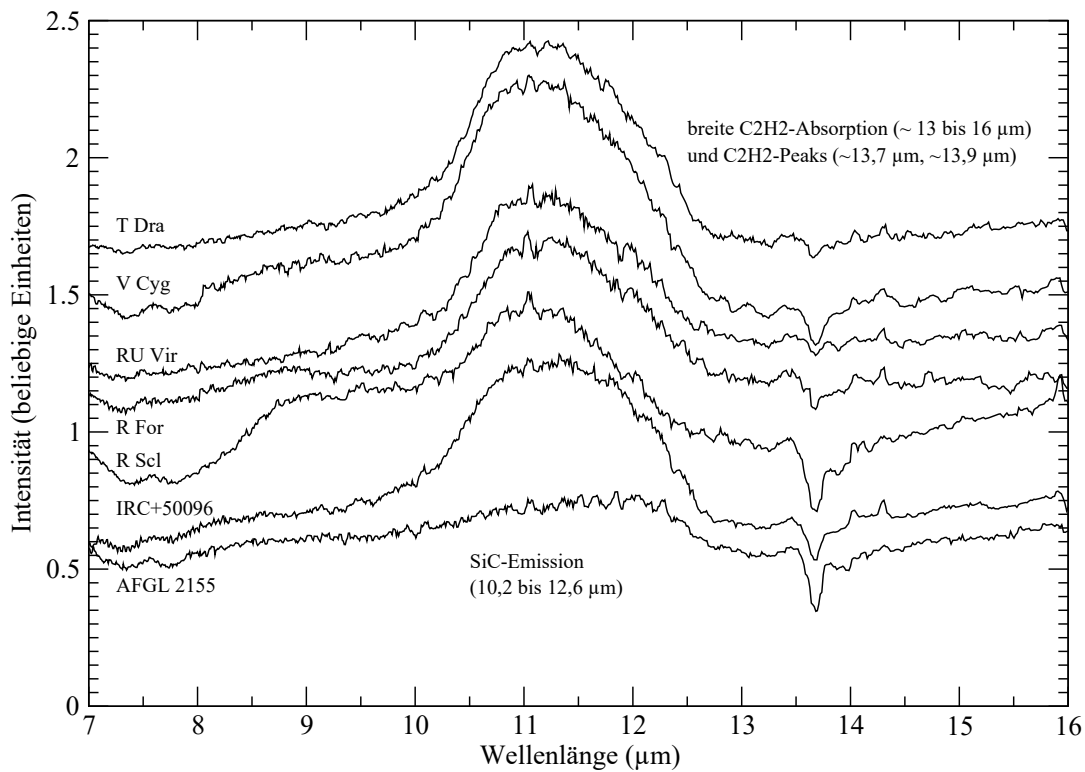


Abbildung 5.4: Normierte ISO-Spektren astronomischer Objekte die die SiC-Emissionsbande zeigen. Die ISO-Datensätze stammen aus der Datenbank der ESA (<http://www.iso.vilspa.esa.es>).

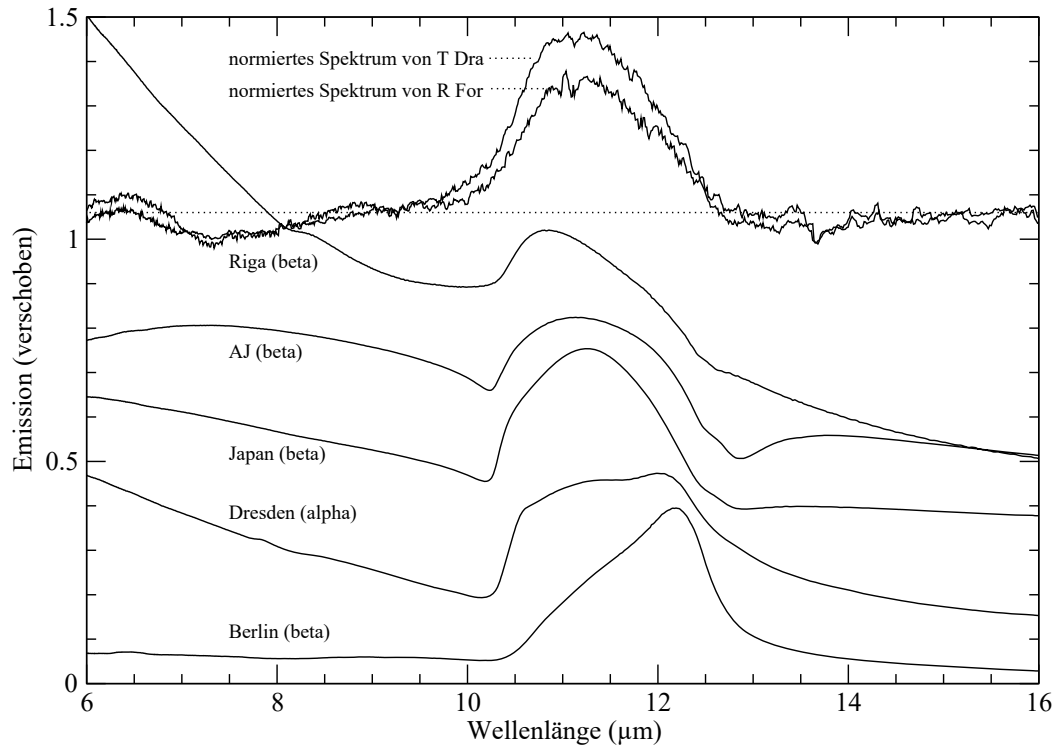


Abbildung 5.5: Ausgewählte Spektren der „kommerziellen“ Proben, die in KBr eingebettet wurden im Vergleich mit der beobachteten SiC-Emissionsbande der Sterne T Dra und R For. Die gepunktete Linie stellt die Normierungsgrenze dar, oberhalb derer sich Banden in Emission und unterhalb derer sich Banden in Absorption zeigen.

In Tabelle 5.2 sind die zu Vergleichszwecken herangezogenen astronomischen Objekte in einer Übersicht dargestellt. Die Objektbeschreibung wurde aus der SIMBAD-Datenbank der Universität Straßburg (<http://simbad.u-strasbg.fr/Simbad>) erhalten. Bei den Temperaturen handelt es sich um die zur bestmöglichen Anpassung der Planck-Kurve verwendeten.

Der erste Vergleich soll zwischen den untersuchten „kommerziellen“ Proben (s. Abbildung 4.1), die in KBr-Preßlingen eingebettet sind, und den normierten Spektren der Sterne T Dra und R For durchgeführt werden. Abbildung 5.5 zeigt ausgewählte Spektren der Labor-Proben im Vergleich mit der jeweils beobachteten Bande. Generell ist zu bemerken, daß die Variationen des SiC-Bandenprofils, unabhängig vom jeweiligen Polytypen, in den IR-Spektren dieser Proben sehr groß sind. Aus diesem Grund kann der Polytyp nicht aus astronomischen Spektren geschlossen werden (s. a. Mutschke et al. (1999) [55] für ausführliche Rechnungen dazu), zumal in Abschnitt 4.3.1 gezeigt wurde, daß die Partikelmorphologie einen starken Einfluß auf das Bandenprofil hat und diese von den astronomisch beobachteten Partikeln nicht bekannt ist. Fast alle Spektren der „kommerziellen“ Proben weisen jedoch ein Bandenprofil auf, dessen Maximum langwellig der beobachteten Absorptionsmaxima von T Dra und R For liegt. In der Abbildung stehen Berlin (beta) und Dresden (alpha) stellver-

treten für die anderen Proben mit ähnlichem optischen Verhalten. Die Probe Riga (beta) ist abgebildet, um die große Variation des Bandenprofils zu zeigen. Sie besitzt eine sehr starke Plasmonenabsorption und das Maximum der Phononenbande liegt sehr kurzwellig. Am besten entsprechen den beobachteten Profilen jene Spektren, die ein nahezu „symmetrisches“ Bandenprofil aufweisen. In Abbildung 5.5 sind dies die Proben AJ (beta) und Japan (beta). Bei den beobachteten Bandenprofilen der Sterne ist zu erkennen, daß die kurzwellige Flanke stärker ansteigt, als die langwellige. Aus diesem Grund stimmt das Profil von Japan (beta) nicht so gut mit ihnen überein, wie das der Probe AJ (beta). Auch die Lage des Maximums der AJ-Probe bei etwa $11,17\mu\text{m}$ entspricht eher den Beobachtungen, als die Maximumslage bei $11,26\mu\text{m}$ der Probe Japan. Bei dem Spektrum von AJ (beta) stimmt also sowohl die Lage des Maximums, als auch das symmetrische Profil mit den beobachteten Banden überein. Dies wird durch die Wechselwirkung der Phononenabsorption mit der Plasmonenabsorption verursacht. Bei geringen Anteilen von Stickstoff ($\leq 1\%$) liegt die Plasmonenabsorption nahe der SiC-Phononenbande und verschiebt durch Wechselwirkung mit dieser deren Maximum zu kleineren Wellenlängen. Diese Kopplung bietet somit eine Möglichkeit die Lage des Maximums der Phononenbande in KBr-Preßlingen so zu verschieben, daß sie mit denjenigen der beobachteten Spektren übereinstimmt.

Ein anderer wichtiger Hinweis könnte die von Speck et al. (1997) [100] beobachtete Schulter bei $11,8\mu\text{m}$ sein, die auch in den ISO-Spektren deutlich wird (vgl. Abbildung 5.3). In den ISO-Spektren liegt die Schulter jedoch eher bei $12\mu\text{m}$. Sollte der Träger nicht a:C-H sein, könnte die Schulter einen höheren Agglomerationsgrad widerspiegeln. Dies wäre verständlich, da geringere Kontinuumstemperaturen in Wechselbeziehung mit höheren Masseverlusten stehen [79]. Die beobachtete Abschwächung der Bandenintensität kann ebenso durch eine Zunahme des mittleren Agglomeratdurchmessers erklärt werden [86].

Um zu klären, ob es sich bei dem zirkumstellaren SiC um stickstoffhaltige Partikel handelt, muß nach der mit dem Stickstoffeinbau einhergehenden Plasmonenschwingung in astronomischen Spektren gesucht werden. Ob der Nachweis dieser Bande gelingen wird, hängt im wesentlichen auch von dem Wissen über andere interagierende Materialien, im speziellen a:C-H und molekulare Spezies, wie für C_2H_2 in diesem Kapitel gezeigt, ab. Ihr Beitrag sollte für eine exakte Untergrundkorrektur, die für die Identifizierung der Plasmonenbande unerlässlich ist, bekannt sein.

Betrachtet man nun die Spektren der durch Laserpyrolyse hergestellten und in der Matrix isolierten Proben, kann man erkennen, daß das Maximum der SiC-Bande kurzwelliger liegt, als es bei den KBr-Proben ohne Plasmon-Phonon-Kopplung der Fall ist. Das Spektrum der matrixisolierten Probe in Abbildung 5.6 zeigt eine Maximumslage der Bande nahe $11,2\mu\text{m}$. Diese Veränderung wird, im Gegensatz zu den betrachteten „kommerziellen“ Proben aus Abbildung 5.5, durch den geringeren Agglomerationsgrad der Teilchen verursacht. Die Übereinstimmung mit den Bandenprofilen von T Dra und R For konnte somit durch Matrixisolation erreicht werden, obwohl die Plasmonenbande nicht nah genug liegt, um das Profil der Phononenbande zu beeinflussen. Daraus läßt sich schließen, daß der Agglomerationsgrad der Teilchen, neben Verunreinigungen mit Stickstoff, einen weiteren wichtigen Einfluß

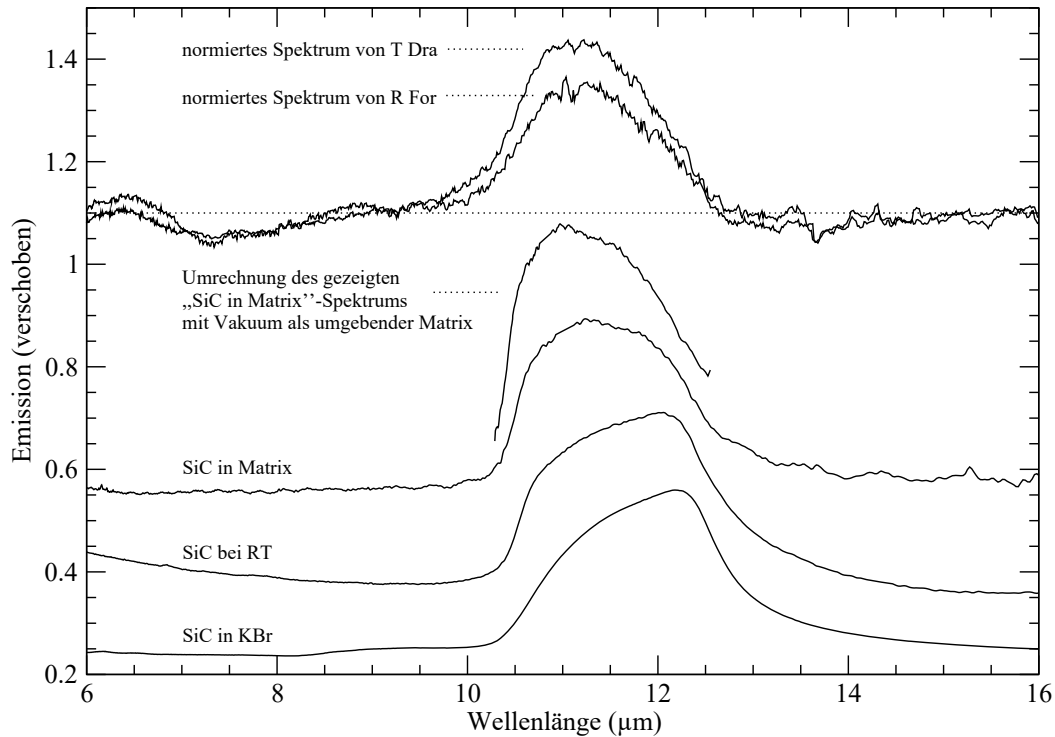


Abbildung 5.6: Vergleich der beobachteten SiC-Emissionsbande der Sterne T Dra und R For mit den Bandenprofilen von kleinen, isolierten SiC-Teilchen in Vakuum (berechnet), matrixisoliertem SiC in Argoneis, SiC auf einem KBr-Fenster bei RT und eingebettet in einem KBr-Preßling. Die gepunktete Linie stellt die Normierungsgrenze dar, oberhalb derer sich Banden in Emission und unterhalb derer sich Banden in Absorption zeigen.

auf das Bandenprofil darstellt. In Abbildung 5.6 ist noch ein weiterer Einfluß dargestellt. Nach der Methode von Papoular et al. (1998) [15] wurde das Spektrum der Probe von in der Argoneis-Matrix isolierten Teilchen in eines umgerechnet, das einer Probe von in Vakuum isolierten Teilchen entspricht. Der Matrixeffekt führt dazu, daß sich das Maximum der Bande für das niedriger brechende Medium Vakuum zu kürzeren Wellenlängen verschiebt. Diese Veränderung des Bandenprofils kann nur innerhalb der TO- und LO-Mode stattfinden, es handelt sich also nicht um eine Verschiebung der gesamten Bande um einen festen Betrag. Das Maximum der berechneten Emission liegt bei $11,0\ \mu\text{m}$ und die Bande büßt etwas von ihrer zuvor symmetrischen Form ein, dafür wird sie etwas schmaler. Das Maximum liegt nun im Vergleich zu den beobachteten Spektren etwas zu kurzwellig, die kurzwellige Flanke steigt zu schnell an. Die Breite paßt dafür jetzt besser zu den Beobachtungen, ebenso wie die langwellige Flanke. Das Profil der beobachteten Spektren liegt folglich zwischen dem von kleinen isolierten Teilchen in Argoneis-Matrix und in Vakuum. Zum Vergleich ist in Abbildung 5.6 das Spektrum derselben Probe nach dem Verdampfen der Matrix und das Spektrum des dem Filter entnommenen und in KBr eingebetteten Materials gezeigt. An diesen Vergleichsspektren kann man sehen, wie

sich das Bandenprofil verändert, wenn der Agglomerationsgrad zunimmt (vergleiche Abschnitt 4.3.1).

Der Einbau von Stickstoff in dem von mir untersuchten Konzentrationsbereich verschiebt das Maximum kaum. In meinen Experimenten ist es trotz intensiver Versuche nicht gelungen eine ausreichend langwellige Plasmonenabsorption zu erzeugen, die das Bandenprofil beeinflusst hätte. Der kombinierte Effekt von Plasmonenkopplung und Matrixisolation konnte folglich nicht untersucht werden. Die Untersuchung einer eventuell vorhandenen Plasmonenschwingung in Spektren astronomischer Objekte ist jedoch wichtig, zumal eine solche noch nicht beachtete Absorption den Energiehaushalt von SiC enthaltenden Gas/Staub-Systemen erheblich beeinflussen könnte.

Ordnet man die drei das Bandenprofil beeinflussenden Effekte nach der Größe ihres Einflusses, so ist der Agglomerationseffekt der wichtigste, da er das Bandenprofil am stärksten beeinflusst und immer beachtet werden muß. Nahezu gleichauf folgt die Phonon-Plasmon-Kopplung, deren Einfluß in derselben Größenordnung liegt wie derjenige des Agglomerationsgrades. Jedoch erzeugt dieser Effekt nur bei sehr geringen Stickstoffgehalten eine ausreichend langwellige Plasmonenschwingung, die in der Lage ist das Bandenprofil zu beeinflussen, weshalb ihm weniger Bedeutung zugemessen wird. Daß der Matrixeffekt den geringsten Einfluß ausübt bedeutet jedoch nicht, daß er nicht existiert oder vernachlässigt werden kann. Seine Bedeutung wurde in Abbildung 5.6 deutlich, wo das Maximum der Probe in KBr bei $12,2\text{ }\mu\text{m}$ durch den Matrixeffekt zu $12,0\text{ }\mu\text{m}$ (SiC bei RT) verschoben wird.

Von den in der Literatur vorgeschlagenen Lösungen, weshalb das Profil und die Lage des Maximums der SiC-Bande variieren, ist diejenige von Papoular et al. (1998) [15], daß Veränderungen der Teilchengröße oder des Agglomerationsgrades die Ursache sein könnten, die mit den Ergebnissen dieser Arbeit stimmigste.

5.2.2 Absorptionsprofile

Wie bereits in Abschnitt 5.1.1 erwähnt wurde, beobachteten Speck et al. (1997) [100] vier Sterne, deren Spektren eine Absorptionsbande des SiC aufweisen. Um die ISO-Datensätze dieser Sterne mit einer Planck-Funktion anzupassen, mußten andere Startwerte gewählt werden als bei den bisher gezeigten Daten. Die Starttemperaturen lagen bei 200 K und die Kontinuumsbereiche, an die angepaßt werden sollte, wurden von $5\text{ bis }8\text{ }\mu\text{m}$ und von $13\text{ bis }20\text{ }\mu\text{m}$ gewählt. Diese vier Sterne werden hier in zwei Gruppen diskutiert, da nur zwei dieser Sterne in ihren ISO-Spektren wirklich eine SiC-Absorption aufzuweisen scheinen. In Abbildung 5.7 sind die Spektren dieser vier Sterne mit der jeweiligen angepaßten Planck-Funktion zu sehen. Die Temperatur, bei der die gezeigten Anpassungen erhaltenen wurden, ist Tabelle 5.2 zu entnehmen. Nach der Kontinuumskorrektur wurden normierte Spektren erhalten, deren für die SiC-Problematik interessanter Bereich in Abbildung 5.8 zu sehen ist. Die Spektren von IRAS 02408+5458 und AFGL 3068 weisen tatsächlich die SiC-Bande in Absorption auf, wobei sie im Spektrum von IRAS 02408+5458 deutlicher erscheint. Im Spektrum des Sternes AFGL 3068 ist eine Absorption an der Stelle der SiC-Phononenbande zu erkennen. Die Identifizierung dieser Absorption

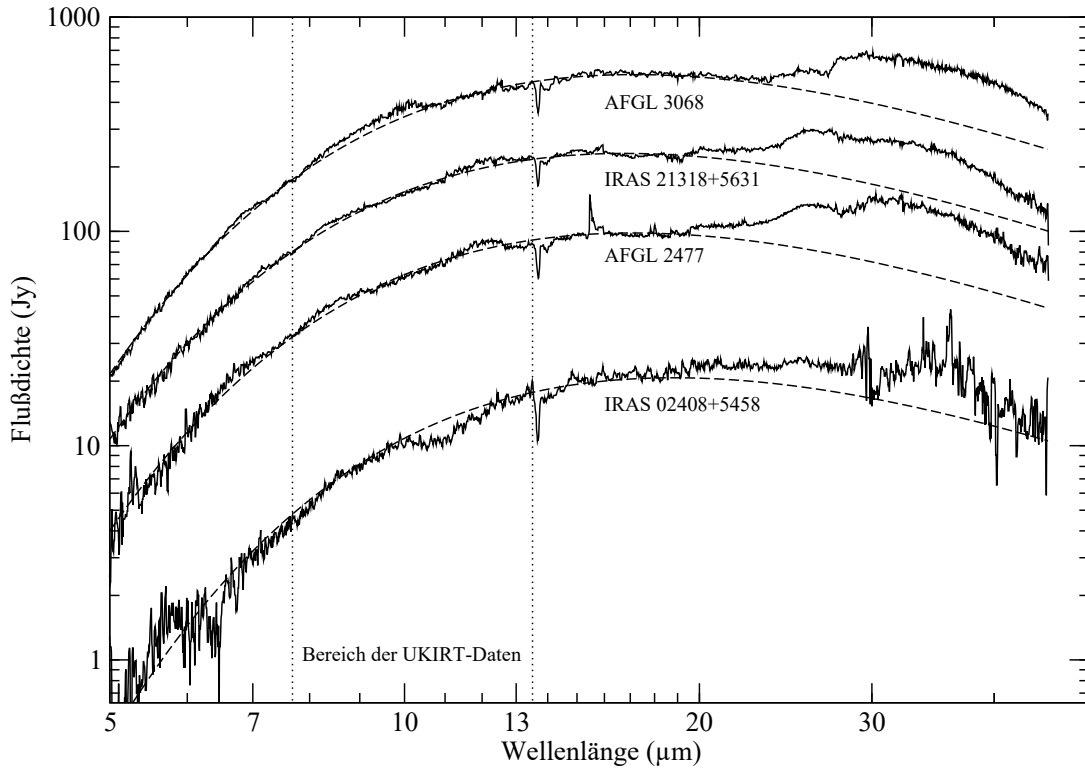


Abbildung 5.7: Die ISO-SWS-Spektren von vier Sternen, die laut Speck et al. (1997) [100] SiC in Absorption zeigen. Außerdem sind die dazugehörigen Kontinuumskorrekturen gestrichelt dargestellt (Planck-Kurve).

setzt voraus, daß sich bei etwa $14\,\mu\text{m}$ eine weitere Absorption befindet. Diese wurde bereits in Abbildung 5.3 diskutiert und stammt von C_2H_2 [122]. Die kurzwellig der SiC-Bande liegenden Absorptionen im Bereich von 7 bis $8\,\mu\text{m}$ können von HCN und CS stammen (vergleiche Abbildung 5.2).

Betrachtet man hingegen die Spektren der beiden anderen Sterne, IRAS 21318+5631 und AFGL 2477 (in Abbildung 5.7 die beiden mittleren), so ist dort keine typische SiC-Absorption zu erkennen. Die Kontinuumskorrektur erfolgte in derselben Weise wie auch für die anderen ISO-Spektren. In diesen beiden Fällen scheint eher eine kurzwelligere, breitere Absorption im Bereich von 8 bis $12\,\mu\text{m}$ aufzutreten, für die SiC zumindest nicht die alleinige Ursache sein kann. In Abbildung 5.9 werden die normierten Profile mit dem von im Labor gemessenem $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ verglichen.

Die kurzwellige Flanke der breiten Absorption des $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ stimmt sehr gut mit der der beobachteten $10,5\,\mu\text{m}$ -Absorption überein. Sogar die kurzwellig von $10\,\mu\text{m}$ liegende Struktur auf dem breiten Absorptionsprofil kann in den beobachteten Spektren ausgemacht werden. Die langwellige Flanke der Bande ist bei dem Laborspektrum etwas ausgedehnter. Da es sich bei der Labormessung um eine Probe in Form eines KBr-Preßlings handelt, sind die vorliegenden Teilchen agglomeriert, und bei dem umgebende Medium handelt es sich nicht um Vakuum, wie bei den beobachteten Spektren. Wie im Falle des SiC bewiesen werden konnte (vgl. Abschnitt 4.3.1

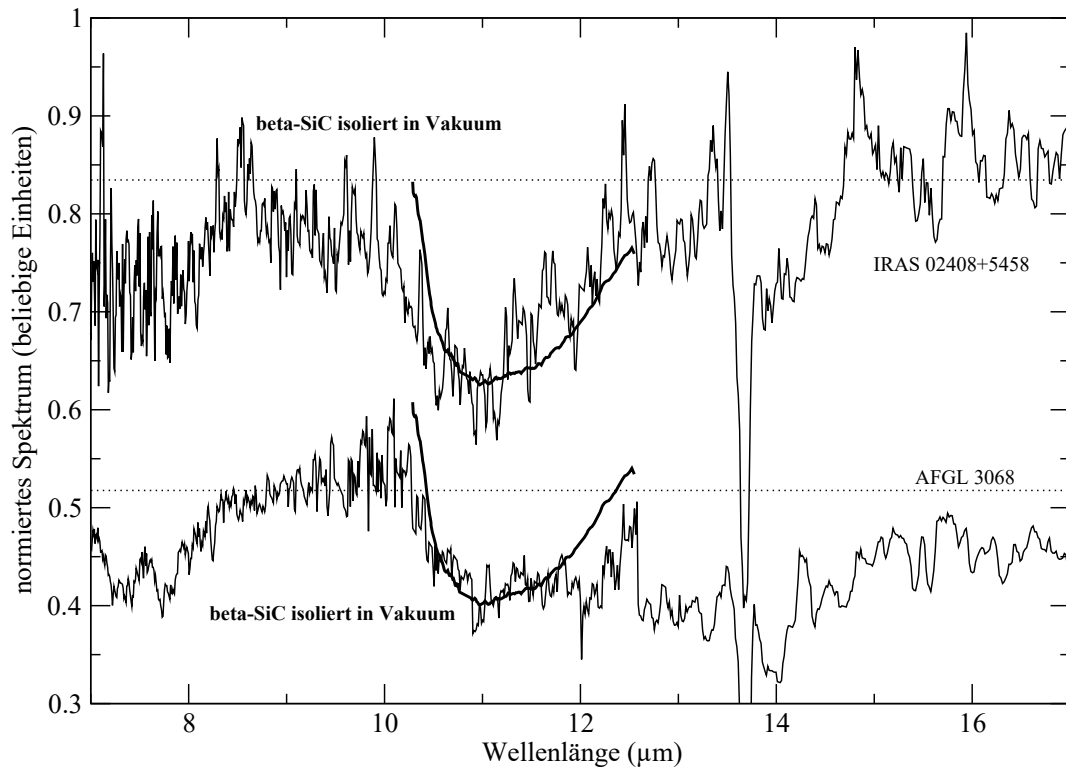


Abbildung 5.8: Die aus Abbildung 5.7 hervorgehenden, normierten Spektren der Sterne AFGL 3068 und IRAS 02408+5458 (in Abbildung 5.7 das oberste und unterste Spektrum). In dem ausgewählten Bereich dieser Spektren ist die SiC-Phononenbande zu finden, die hier tatsächlich in Absorption beobachtet wird. Die gepunkteten Linien stellen hier die Normierungsgrenzen dar, oberhalb derer sich Banden in Emission und unterhalb derer sich Banden in Absorption zeigen. Zum Vergleich sind zwei für Vakuum als Umgebungsmedium aus den Spektren der in der Matrix isolierten Proben berechnete Spektren abgebildet (dickere Linien).

und Abbildung 5.6 in diesem Abschnitt), werden diese Unterschiede Einfluß auf das Bandenprofil nehmen. Im Falle des SiC verschob sich das Maximum der Absorption zu kürzeren Wellenlängen, wenn man zu geringeren Agglomerationsgraden oder/und Matrizen mit kleinerer dielektrischer Funktion überging. Dasselbe Verhalten kann man auch für Si_3N_4 annehmen, womit sich das gemessene Bandenprofil unter Einbeziehung dieser Einflüsse an das beobachtete annähern würde. Leider konnte eine Korrektur des Matrixeffektes nach Papoular et al. (1998) [15] nicht durchgeführt werden, da die optischen Konstanten von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ nicht bekannt sind. Betrachtet man den Bereich zwischen 22 und 23 μm , so kann man eine weitere von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ verursachte Absorptionen in den beobachteten Spektren finden. Sie liegt auf der kurzwelligen Flanke der 30 μm -Emissionsbande, weshalb hier ein Anstieg der Emission ab etwa 20 μm beobachtet wird. Eine dritte Absorption von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ im Bereich der ISO-Daten liegt bei etwa 17,2 μm . Diese kann in Abbildung 5.9 in den beobachteten Spektren nicht ohne weiteres gesehen werden, da sich in diesem Bereich eine breite Absorption von 16 μm bis etwa 18 μm erstreckt. Die zwischen 7 und 8 μm

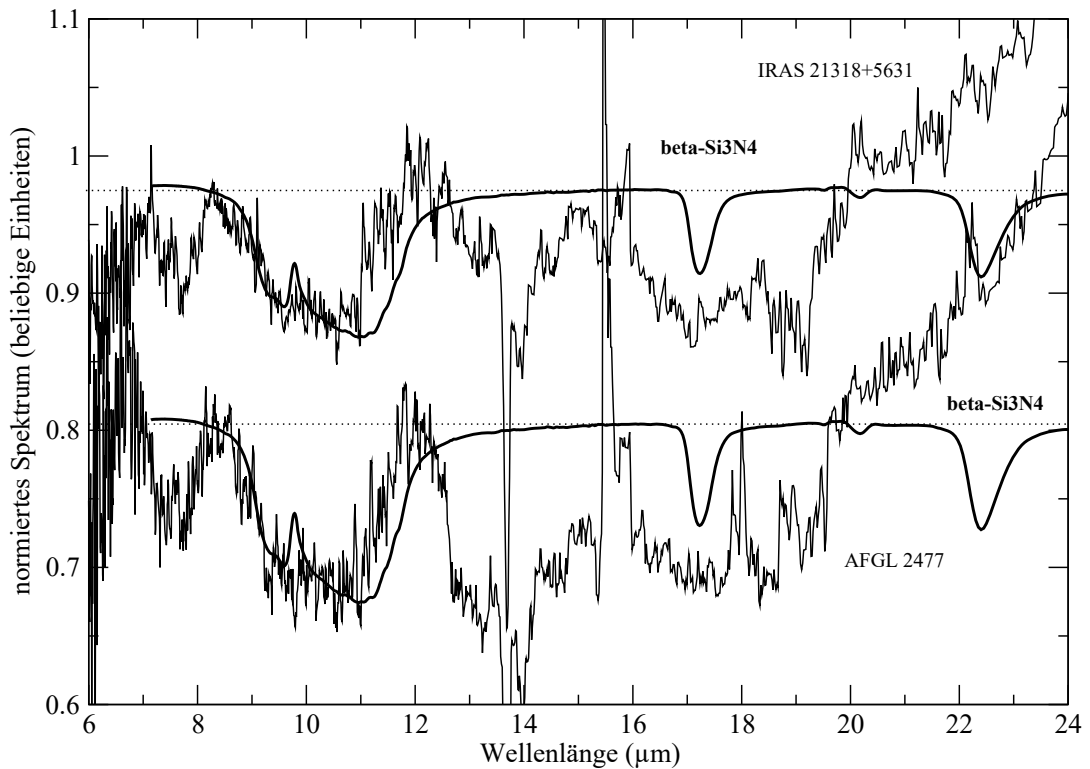


Abbildung 5.9: Zwei ISO-Spektren, die eine Absorption zwischen 8,5 und 12,0 μm aufweisen, im Vergleich mit dem Transmissionsspektrum von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (dicker liniert). Die gepunkteten Linien stellen die Normierungsgrenzen dar, oberhalb derer sich Banden in Emission und unterhalb derer sich Banden in Absorption zeigen. Ab etwa 20 μm steigt die Emission zur 30 μm -Emissionsbande an.

liegende Absorptionsbande könnte auch hier durch HCN und CS verursacht werden. Aus dem Vergleich der beobachteten ISO-SWS-Spektren mit den Laborspektren von $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ läßt sich schlußfolgern, daß bei IRAS 21318+5631 und AFGL 2477 wahrscheinlich $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ vorkommt und sich in diesen Spektren in Absorption zeigt. Hier sind weitere Untersuchungen notwendig um die Vermutung, daß es sich bei dem Verursacher dieser Absorptionsbande tatsächlich um $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ handelt, zu bekräftigen.

Die Annahme, daß es sich bei dem für die 10,5 μm -Bande verantwortlichen Material um Si_3N_4 handeln könnte, wird bisher dadurch gestützt, daß Nittler et al. (1995) Siliciumnitrid-Körner, die als präsolär nachgewiesen wurden, aus Material der Meteoriten Tieschitz und Murchison isoliert haben [135]. Diese Teilchen wiesen eine Morphologie auf, die der der gefundenen präsolaren SiC-Teilchen nahekommt. Die Teilchen besitzen Durchmesser im Mikrometerbereich und weisen keine „geordnete“ Struktur auf, wie etwa die von Lee et al. (1992) [136] gefundenen nadelförmigen Teilchen, die jedoch nicht präsolaren Ursprungs sind. Leider war es Nittler et al. (1995) [135] nicht möglich den Polytypen des Si_3N_4 zu bestimmen, da die präsolaren Körner im Meteoriten nur in Konzentrationen im ppb-Bereich (parts per billion) vorliegen. Als Quelle dieser Teilchen gaben sie aufgrund der Ergebnisse der Supernovae an.

Fukasaku et al. (1994) fanden Sterne, die in ihren Hüllen stark unterschiedliche Anteile von verschiedenen stickstoffhaltigen Molekülen aufwiesen [137], worin die Entstehung von Si_3N_4 ihre Ursache finden könnte. Volk et al. (2000) werteten fünf ISO-Spektren von extremen Kohlenstoffsternen aus, unter anderem auch dasjenige von IRAS 21318+5631 [20], welches eines der von mir zum Vergleich mit Si_3N_4 herangezogenen Spektren ist. Auch sie wiesen eine Bande im Bereich zwischen 8 und $12\,\mu\text{m}$ nach, die sie mit einer Absorption durch interstellares Silikat erklären. Dies nehmen sie auch für die anderen vier von ihnen beobachteten, extremen Kohlenstoffsterne an, jedoch ist das spektrale Verhalten im Bereich zwischen 8 und $12\,\mu\text{m}$ nicht bei allen Sternen gleich. Die Spektren von drei Sternen (IRAS 00210+6221, IRAS 21318+5631 und IRAS 21489+5301) zeigen eine breite Absorption über den gesamten Bereich, wobei die beobachtete Bande im Spektrum von IRAS 21489+5301 sehr stark strukturiert ist. Die Spektren von IRAS 06582+1507 und IRAS 17534-3030 zeigen eine ausgeprägte Absorption im Bereich von 10 bis $12\,\mu\text{m}$, die auch auf eine SiC-Absorption hindeuten könnte und eine Schulter oder schwache Absorption im Bereich zwischen 8 und $10\,\mu\text{m}$. Außerdem bleibt, durch die Annahme einer Absorption die ausschließlich durch interstellares Silikat verursacht wird, die bei wenigstens 2 Objekten scheinbar vorhandene Absorption bei $22,3\,\mu\text{m}$ ungeklärt. Der Träger dieser Bande könnte, wie hier gezeigt wurde, ebenfalls Si_3N_4 sein und anhand beider Banden nachgewiesen werden. Die angesprochenen Sterne sind demzufolge Kandidaten, die in ihren Spektren Si_3N_4 oder SiC in Absorption zeigen könnten, weshalb sie näher untersucht werden sollten.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der Arbeit ist eine Hochvakuumapparatur mit höchsten Sicherheitsanforderungen aufgebaut worden, um Nanoteilchen isoliert zu spektroskopieren und deren infrarotoptische Eigenschaften zu untersuchen. Bei den mittels laserinduzierter Gasphasenpyrolyse hergestellten Teilchen handelt es sich um Siliciumcarbid (SiC), stickstoffdotiertes Siliciumcarbid (SiC:N) und Siliciumnitrid (Si_3N_4). Für alle diese Substanzen ist es erstmals gelungen, Nanoteilchen direkt im isolierten bzw. wenig agglomerierten Zustand zu spektroskopieren. Die Erforschung des optischen Verhaltens kleiner Teilchen dieser Materialien sollte helfen, die Spektren von astronomischen Objekten besser zu verstehen. Die Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf die in kohlenstoffreichen AGB-Sternen (Asymptotic Giant Branch) beobachtete SiC-Phononenbande bei etwa $11,3\text{ }\mu\text{m}$. Diese zeigt ein variables Profil und die verursachenden Umstände sind bisher nicht verstanden.

Die verwendete Apparatur besteht aus einem Reinstgasversorgungssystem, einer Laserpyrolysekammer, einer Größenselektionseinrichtung und einer Matrixisolationsvorrichtung. Sie ist direkt an ein FTIR-Spektrometer gekoppelt.

Die Festkörperstruktur der erzeugten Teilchen wurde mittels elektronenmikroskopischen, diffraktometrischen und spektroskopischen Analysen detailliert untersucht. SiC-Nanoteilchen entstehen bei der verwendeten Laserpyrolysetechnik in Form kubischer Kristallite mit sphärischer bis ellipsoidaler Kornform. Regelmäßige Strukturen bzw. Ecken konnten nicht nachgewiesen werden. Alle Teilchen weisen die gleiche innere Struktur mit einem kristallinen Zentrum und einer ungeordneten Hülle auf. Bei der Hülle handelt es sich um eine passivierende Oxidschicht, die nach Entnahme aus der Apparatur entsteht. Die Durchmesser der Primärteilchen variieren je nach Reaktionsbedingungen zwischen 5 und 50 nm. Der Schwerpunkt der Größenprofile liegt bei einem Durchmesser von etwa 20 nm.

Bei der Messung der Photolumineszenz einer Probe von SiC-Nanoteilchen mit einem mittleren Durchmesser von 20 nm (Durchmesser von 5 bis 30 nm wurden gefunden) ergab keine nachweisbare Photolumineszenz, weshalb SiC-Teilchen solchen gegebenen Durchmessers als Träger der ERE (engl. extended red emission) ausscheiden.

Bei den Versuchen SiC unter Zugabe von Ammoniak herzustellen, entstehen SiC:N-

Teilchen. Die Größenverteilung entspricht der des reinen SiC. Die Stickstoffatome werden in das kubische Kristallgitter des SiC eingebaut, wodurch dem Kristall freie Ladungsträger zugetragen werden. Diese erzeugen schon in geringen Konzentrationen eine Plasmonenabsorption, die theoretisch für Metalle und Halbleiter bekannt, jedoch bis zu dieser Arbeit für SiC nicht dokumentiert ist bzw. nicht als solche erkannt worden war. Die Lage der Absorption wird durch die Anzahl der freien Ladungsträger und somit durch die Anzahl der eingebauten Stickstoffatome bestimmt. Diese zusätzliche Absorption könnte im Energiehaushalt des zirkumstellaren Staubes eine wichtige Rolle spielen und den Beitrag des Kohlenstoffes zur Untergrundabsorption verringern. Um dies zu prüfen, muß man die Plasmonenabsorption in Modellen berücksichtigen. Außerdem kann ein Stickstoffanteil von $\leq 1\%$ im SiC-Partikel durch die Kopplung der Plasmonen- mit der Phononenabsorption einen entscheidenden Einfluß auf das Profil der SiC-Bande haben und deren Maximum zu kürzeren Wellenlängen verschieben. Befindet sich die Plasmonenabsorption für Stickstoffkonzentrationen $\geq 1\%$ nicht nah genug an der Phononenbande des SiC, so ändert sich letztere durch den Einbau von Stickstoff nur unwesentlich. Ein über diesem Grenzwert liegender Anteil von Stickstoff im Kristall verschiebt die Lage des Absorptionsmaximums leicht zu kleineren Wellenlängen. Ob dieser Unterschied in astrophysikalischen Beobachtungen nachgewiesen werden kann ist fraglich.

Durch die Matrix-Isolationsspektroskopie an den erzeugten Teilchen konnte ein weiterer Einfluß auf das Profil der SiC-Phononenabsorption nachgewiesen werden. Die Morphologie der Teilchen spielt eine entscheidende Rolle bei der Beschaffenheit des Bandenprofils. So verschiebt ein zunehmender Agglomerationsgrad das Maximum der Absorption zu längeren Wellenlängen. Dieser Einfluß konnte sehr gut an den Veränderungen des Bandenprofils beim Verdampfen der Matrix und einem Vergleich mit in KBr eingebettetem Material verfolgt werden. Zusätzlich tritt ein Matrixeffekt auf, der beim Vergleich mit astronomischen Beobachtungen berücksichtigt werden muß. Wie anhand von Rechnungen nach dem Modell von Papoular et al. (1998) [15] und indirekt experimentell durch den Vergleich von Spektren der Probe nach Verdampfen der Matrix mit in KBr eingebetteten Partikeln bewiesen werden konnte, ist der Einfluß des Agglomerationsgrades über den des Matrixeffektes dominierend. Ein direkter Beweis des Matrixeffektes konnte leider nicht geführt werden, da die maximale Kühlung mit dem verwendeten Kompressor das Substrat auf 6 K kühlt und dies nicht ausreicht, um Teilchen in Neon- und Argon-Matrizen zu isolieren. Versuche mit einer Neon-Matrix scheiterten, da diese beim Auftreffen der Teilchen verdampft. Es ist jedoch nicht bestätigt, ob es mit einem besserem Kühlsystem möglich wäre Neon am Verdampfen zu hindern.

Si₃N₄-Nanopartikel sind ebenso erstmals mittels LP hergestellt und auf demselben Wege wie die anderen Produkte untersucht worden. Als Ergebnis läßt sich herausstellen, daß bei dieser experimentellen Anordnung der Laserpyrolyse mit Matrix-Isolationstechnik Si₃N₄ in Form amorpher Teilchen mit einem Durchmesser von etwa 10 nm entsteht. Kristalline Teilchen oder Bereiche konnten nicht nachgewiesen werden. Amorphes Si₃N₄ besitzt eine breite Phononenabsorption im infraroten Spektralbereich. Ein Vorkommen dieser Teilchen neben kristallinem SiC konnte nicht nachgewiesen werden.

Die vorliegenden Ergebnisse können Astronomen bei der Charakterisierung der $11+\mu\text{m}$ -Bande (traditionell als $11,3\mu\text{m}$ -Bande bezeichnet) hilfreich sein. Aus den erhaltenen Ergebnissen geht hervor, daß die verursachenden Teilchen keinen bestimmten Polytyp aufweisen müssen. Allerdings kann man aus der Lage des Maximums der beobachteten Phononenbande Rückschlüsse auf den Agglomerationsgrad oder die Größe der Partikel ziehen. Ein Maximum bei langen Wellenlängen bedeutet größere oder stärker agglomerierte Teilchen, während ein Maximum bei kurzen Wellenlängen isolierte, kleine Teilchen voraussetzt. Auch der Einbau von bis zu 1 % Stickstoff in das SiC-Kristallgitter kann eine Verschiebung des Maximums verursachen. In diesem Fall sollte aber eine Plasmonenabsorption nahe der SiC-Bande beobachtet werden. Die Feststellung, daß es keinen Matrixshift gibt, wurde bestätigt. Allerdings wurde gezeigt, daß ein Matrixeffekt bei der Auswertung von astrophysikalischen Beobachtungen berücksichtigt werden muß.

In zukünftigen Analysen von Beobachtungen könnte nach einer breiten Plasmonenabsorption gesucht werden. Aufgrund der Breite der Bande ist es jedoch extrem schwierig, den Nachweis dieser Bande zu erbringen. Der Erfolg hängt im Wesentlichen auch von dem Wissen über andere interagierende Materialien, im speziellen a:C-H und molekulare Spezies, ab. Ihr Beitrag sollte für eine exakte Untergrundkorrektur, die für die Identifizierung der Plasmonenbande unerlässlich ist, bekannt sein.

Der Vergleich der Spektren der hergestellten, „isolierten“ SiC-Nanopartikel mit ISO-Beobachtungsdaten kohlenstoffreicher Sterne ergab eine gute Übereinstimmung des Bandenprofils und der Lage des Bandenmaximums, die sich zu einer sehr guten Übereinstimmung ergibt, wenn man den Matrixeffekt berücksichtigt und das Bandenprofil nach der Methode von Papoular et al. (1998) [15] korrigiert. Die von Jones et al. (1978) [120] und eine der von Speck et al. (1997) [100] entdeckten SiC-Absorptionsbanden in AFGL 3068 und IRAS 02408+5458 wurden bestätigt und konnten, ebenso wie die Emissionsprofile, gut mit den Spektren der hergestellten, „isolierten“ SiC-Nanopartikel angepaßt werden. Speck et al. (1997) [100] fanden außerdem zwei weitere Sterne die SiC in Absorption aufweisen sollten. Dies konnte anhand der ISO-Daten dieser Objekte nicht bestätigt werden. Vielmehr handelt es sich bei der die Absorption verursachenden Substanz wahrscheinlich um $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Ein Vergleich von kommerziellem $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ mit den beobachteten Absorptionsprofilen ergab, daß nicht nur die Hauptabsorption zwischen 8 und $12\mu\text{m}$, sondern auch eine der beiden anderen Banden bei $22,3\mu\text{m}$ gefunden wurde. Die dritte der $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ -Banden auszumachen war nicht möglich, da sich in ihrem Bereich ($17,2\mu\text{m}$) eine breite Absorption befindet. Es bleibt abzuwarten ob auch in meteoritischem Material Si_3N_4 , das aus Sternen stammt und den β -Polytyp aufweist, gefunden wird.

In zukünftigen experimentellen Arbeiten könnte man andere Partikelquellen benutzen, um eventuell die Extraktion bereits agglomerierter Partikel zu verhindern. Weiter sollte man versuchen den Matrixeffekt vollständig zu vermeiden, indem die Teilchen direkt im Freistrahl gemessen werden. Die hierfür notwendige Technik ist in neuerer Zeit entwickelt worden [138]. Mit diesen beiden Verbesserungen der experimentellen Bedingungen würde man in der hier beschrittenen Richtung einen weiteren Schritt vorankommen und einen weiteren wichtigen Beitrag zur allgemei-

nen Aufklärung des optischen Verhaltens kleiner Teilchen leisten können. Außerdem sollte man versuchen β -Si₃N₄ isoliert zu spektroskopieren, da diese Spektren einen besseren Vergleich mit den Beobachtungsdaten der beiden Kandidaten für eine β -Si₃N₄-Absorption zulassen würden.

Literaturverzeichnis

- [1] U. Kreibitz und M. Vollmer. *Optical Properties of Metal Clusters*. Springer-Verlag, Berlin, 1995.
- [2] J. Dorschner und Th. Henning. Dust metamorphosis in the galaxy. *Astronomy and Astrophysics Rev.*, 6, S. 271, 1995.
- [3] H. Scheffler und H. Elsässer. *Bau und Physik der Galaxis*. BI Wissenschaftsverlag, Mannheim, 1992.
- [4] R.G. Tabak. Interstellar catalysis. I - The theory of H₂ formation. *Astrophysics and Space Science*, 53 (2), S. 279, 1978.
- [5] R. Smoluchowski. Rate of H₂ formation on amorphous grains. *Astrophysics and Space Science*, 75 (2), S. 353, 1981.
- [6] W.W. Duley und D.A. Williams. The formation of H₂ on interstellar dust. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 260 (1), S. 37, 2001.
- [7] J. Takahashi. The ortho/para ratio of H₂ newly formed on dust grains. *The Astrophysical Journal*, 561 (1), S. 254, 2001.
- [8] J. Dorschner und H. Mutschke. Das staubige Universum und die Festkörper-Astrophysik. *Sterne und Weltraum*, 6, S. 442, 1996.
- [9] H. Mutschke und J. Dorschner. Moderne Materialwissenschaft im astrophysikalischen Labor. *Sterne und Weltraum*, 6, S. 546, 1997.
- [10] H. Krüger, E. Grün, M. Landgraf, S. Dermott, H. Fechtig, B.A. Gustafson, D.P. Hamilton, M.S. Hanner, M. Horányi, J. Kissel, B.A. Lindblad, D. Linkert, G. Linkert, I. Mann, J.A.M. McDonnell, G.E. Morfill, C. Polanskey, G. Schwehm, R. Srama und H.A. Zook. Four years of Ulysses dust data: 1996-1999. *Planetary and Space Science*, 49 (13), S. 1303, 2001.
- [11] H. Krüger, E. Grün, A. Graps, D. Bindschadler, S. Dermott, H. Fechtig, B.A. Gustafson, D.P. Hamilton, M.S. Hanner, M. Horányi, J. Kissel, B.A. Lindblad, D. Linkert, G. Linkert, I. Mann, J.A.M. McDonnell, G.E. Morfill, C. Polanskey, G. Schwehm, R. Srama und H.A. Zook. One year of Galileo dust data from the Jovian system: 1996. *Planetary and Space Science*, 49 (13), S. 1285, 2001.

- [12] H. Krüger, R. Srama, S. Kempf, A. Graps, M. Hornyi und E. Grün. Simultaneous observations of a Jovian dust stream with Galileo and Cassini. *American Astronomical Society, DPS meeting*, 33, 05.05, 2001.
- [13] Th. Henning. Interstellar dust grains - An overview. In E.F. van Dishoeck, *Molecules in Astrophysics: Probes and Processes*, S. 343, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, 1997.
- [14] C.F. Bohren und D.R. Huffman. *Scattering and Absorption of Light by Small Particles*. New York: Wiley, 1983.
- [15] R. Papoular, M. Cauchetier, S. Begin und G. LeCaer. Silicon carbide and the 11.3- μm feature. *Astronomy and Astrophysics*, 329, S. 1035, 1998.
- [16] B. Michel, Th. Henning, R. Stognienko und F. Rouleau. Extinction properties of dust grains: A new computational technique. *The Astrophysical Journal*, 468, S. 834, 1996.
- [17] R. Stognienko, Th. Henning und V. Ossenkopf. Optical properties of coagulated particles. *Astronomy and Astrophysics*, 296, S. 797, 1995.
- [18] J.D. Monnier, W.C. Danchi, D.S. Hale, P.G. Tuthill und C.H. Townes. Mid-infrared interferometry on special lines. III. Ammonia and silane around IRC +10216 and VY Canis Majoris. *The Astrophysical Journal*, 543, S. 868, 2000.
- [19] W. Aoki, T. Tsuji und K. Ohnaka. Infrared spectra of carbon stars observed by the ISO-SWS, II. HCN and C₂H₂ bands at 14 μm . *Astronomy and Astrophysics*, 350, S. 945, 1999.
- [20] K. Volk, G-Z. Xiong und S. Kwok. Infrared Space Observatory spectroscopy of extreme carbon stars. *The Astrophysical Journal*, 530, S. 408, 2000.
- [21] V. Haase, G. Kirschstein, H. List, S. Ruprecht, R. Sangster, F. Schröder, W. Töpper, H. Vanecek, W. Heit und J. Schlichting. *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Volume B 3. Springer-Verlag, 8 Edition, 1986.
- [22] P. Käckell, B. Wenzien und F. Bechstedt. Influence of atomic relaxations on the structural properties of SiC polytypes from ab initio calculations. *Physical Review B*, 50(23), S. 17037, 1994.
- [23] Y. Okabe, J. Hojo und A. Kato. Formation of fine silicon carbide powders by a vapor phase method. *Journal of the Less-Common Metals*, 68, S. 29, 1979.
- [24] Y. Ando, M. Ohkohchi und R. Uyeda. Preparation of ultrafine powder of SiC by a modified gas-evaporation method. *Japanese Journal of Applied Physics*, 19, S. L693, 1980.
- [25] Y.M. Tairov, V.F. Tsvetkov, S.K. Lilov und G.K. Safaraliev. Studies of growth kinetics and polytypism of silicon carbide epitaxial layers grown from the vapour phase. *Journal of Crystal Growth*, 36, S. 147, 1976.

- [26] W. Spielmann. Epitaxial growth of SiC aided by methylsilane or silane and propane in vacuum. *Zeitschrift für angewandte Physik*, 19, S. 93, 1965.
- [27] W. Spielmann und K. Brack. Epitaxial silicon carbide. *Zeitschrift für angewandte Physik*, 18, S. 321, 1965.
- [28] J. Drowart, G. DeMaria und M.G. Inghram. Thermodynamic study of silicon carbide utilizing a mass spectrometer. *Journal of Chemical Physics*, 29, S. 1015, 1958.
- [29] G. Verhaegen, F.E. Stafford und J. Drowart. Mass spectrometric study of the systems boron-carbon and boron-carbon-silicon. *Journal of Chemical Physics*, 40, S. 1622, 1964.
- [30] W.R. Cannon, S.C. Danforth, J.H. Flint, J.S. Haggerty und R.A. Marra. Sinterable ceramic powders from laser driven reactions: I, Process description and modeling. *Journal of the American Ceramic Society*, 65 (7), S. 324, 1982.
- [31] W.R. Cannon, S.C. Danforth, J.H. Flint, J.S. Haggerty und R.A. Marra. Sinterable ceramic powders from laser driven reactions: II, Powder characteristics and process variables. *Journal of the American Ceramic Society*, 65 (7), S. 330, 1982.
- [32] G.W. Rice. Laser synthesis of Si/C/N powders from 1,1,1,3,3,3-hexamethyldisilazane. *Communications of the American Ceramic Society*, 69 (8), S. C-183, 1986.
- [33] V. Di Napoli, A. Mele, D. Stranges, A. Giardini-Guidoni und R. Teghil. IR laser photolysis of mixtures of silane with nitric oxide and acetylene. *Chemical Physics Lett.*, 154 (3), S. 217, 1989.
- [34] F. Curcio, G. Ghiglione, M. Musci und C. Nannetti. Synthesis of silicon carbide powders by a CW CO₂ laser. *Applied Surface Science*, 36, S. 52, 1989.
- [35] R. Fantoni, E. Borsella, S. Piccirillo, C.A. Nannetti, R. Ceccato und S. Enzo. Laser assisted synthesis of ultrafine silicon powder. *Applied Surface Science*, 43, S. 308, 1989.
- [36] R. Fantoni, F. Bijnen und S. Piccirillo. Investigation of laser induced silane/hydrocarbon reactions in the formation of Si and SiC powders. *Chemical Physics*, 147, S. 389, 1990.
- [37] R. Alexandrescu, I. Morjan, E. Borsella, S. Botti, R. Fantoni, T. Dikonimos-Makris, R. Giorgi und S. Enzo. Composite ceramic powders obtained by laser induced reactions of silane and amines. *Journal of Materials Research*, 6 (11), S. 2442, 1991.
- [38] M. Iraqi und H. Schwarz. Gas-phase generation and characterization of linear silicon carbon hydrides SiC_xH[•] (x = 4, 6) by neutralization-reionization mass spectrometry. *Chemical Physics Lett.*, 205, S. 183, 1993.

- [39] M. Scholz, W. Fuß und K.-L. Kompa. Chemical vapor deposition of silicon carbide powders using pulsed CO₂ lasers. *Advanced Materials*, 5 (1), S. 38, 1993.
- [40] J.M. Lihrmann und M. Cauchetier. A model for the formation of nanosized SiC powders by laser-induced gas-phase reaction. *Journal of the European Ceramic Society*, 13, S. 41, 1994.
- [41] F. Huisken, B. Kohn, R. Alexandrescu, S. Cojocaru, A. Crunteanu, G. Ledoux und C. Reynaud. Silicon carbide nanoparticles produced by CO₂ laser pyrolysis of SiH₄/C₂H₂ gas mixtures in a flow reactor. *Journal of Nanoparticle Research*, 1, S. 293, 1999.
- [42] P. Milani und S. Iannotta. Abschnitt 3.1.3: Laser Vaporization. In *Cluster Beam Synthesis of Nanostructured Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1999.
- [43] J.N. Pring und W. Fielding. Preparing at high temperatures refractory metals from their chlorides. *Journal of the Chemical Society*, 95, S. 1497, 1909.
- [44] U. Kreibig. Optics of Small Particles, Interfaces and Surfaces. In *Handbook of Optical Properties Vol. II*, CRS Press, 1996.
- [45] K.H. Rieder, M. Ishigame und L. Genzel. Infrared absorption by coupled surface-phonon-surface-plasmon modes in microcrystals of CdO. *Physical Review B*, 6(10), S. 3804, 1972.
- [46] K. Yamamoto, K. Kimura, M. Ueda, H. Kasahara und T. Okada. Infrared absorption by coupled surface-phonon-surface-plasmon modes in small GaAs crystals. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 18, S. 2361, 1985.
- [47] W.M. Chen, N.T. Son, E. Janzen, D.M. Hofman und B.K. Meyer. Effective masses in SiC determined by cyclotron resonance experiments. *Physica Status Solidi A*, 162(5), S. 79, 1997.
- [48] J. Schneider und K. Maier. Point defects in silicon carbide. *Physica B*, 185, S. 199, 1993.
- [49] V. Ossenkopf. Effective-medium theories for cosmic dust grains. *Astronomy and Astrophysics*, 251, S. 210, 1991.
- [50] D.A.G. Bruggeman. Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen: I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen. *Annalen der Physik (Leipzig)*, 24, S. 636, 1935.
- [51] B.T. Draine und P.J. Flatau. Discrete-dipole approximation for scattering calculations. *Journal of the Optical Society of America A*, 11, S. 1491, 1994.
- [52] K. Hinsien und B.U. Felderhof. Dielectric constants of a suspension of uniform spheres. *Physical Review B*, 46, S. 12955, 1992.

- [53] F. Rouleau. Electromagnetic scattering by compact clusters of spheres. *Astronomy and Astrophysics*, 310, S. 686, 1996.
- [54] M.I. Mishchenko, L.D. Travis und A. Macke. Chapter 6: T-Matrix Method and Its Applications. In *Light Scattering by Nonspherical Particles*, Academic Press, San Diego, USA, 2000.
- [55] H. Mutschke, A.C. Andersen, D. Clément, Th. Henning und G. Peiter. Infrared properties of SiC particles. *Astronomy and Astrophysics*, 345, S. 187, 1999.
- [56] V. Ossenkopf, Th. Henning und J. S. Mathis. Constraints on cosmic silicates. *Astronomy and Astrophysics*, 261, S. 567, 1992.
- [57] D.R. Miller. Free Jet Sources. In *Atomic and Molecular Beam Methods, Volume 1*, Oxford University Press, 1988.
- [58] M. Schnaiter. *Matrix-Isolationsspektroskopie nanometergroßer Kohlenstoffpartikel*. Dissertation, Universität Jena, 1998.
- [59] L. Andrews und M. Moskovits. Introduction and experimental developments. In *Chemistry and Physics of Matrix-Isolated Species*, North-Holland, Amsterdam, 1989.
- [60] W. Schulze und D.M. Kolb. Density and refractive index of solid layers of noble gases and sulphur hexafluoride. *Journal of the Chemical Society and Faraday Transactions II*, 70, S. 1098, 1974.
- [61] B. Begemann, J. Dorschner, Th. Henning und H. Mutschke. Optical properties of SiS₂ and the 21 μ m feature. *The Astrophysical Journal*, 464, S. L195, 1996.
- [62] B. Begemann, J. Dorschner, Th. Henning, H. Mutschke und E. Thamm. A laboratory approach to the interstellar sulfide dust problem. *The Astrophysical Journal*, 423, S. L71, 1994.
- [63] H. Mutschke, B. Begemann, J. Dorschner und Th. Henning. Infrared data of sulphides of interstellar dust importance. *Infrared Physics And Technology*, 35, S. 361, 1994.
- [64] B. Begemann, J. Dorschner, Th. Henning, H. Mutschke, J. Gürtler, C. Kömpe und R. Nass. Aluminum oxide and the opacity of oxygen-rich circumstellar dust in the 12-17 μ m range. *The Astrophysical Journal*, 476, S. 199, 1997.
- [65] B. Begemann, Th. Henning, H. Mutschke, and J. Dorschner. Mg/Fe oxides - Astrophysical origin and optical constants. *Planetary and Space Science*, 43, S. 1257, 1995.
- [66] J. Dorschner, B. Begemann, Th. Henning, C. Jäger und H. Mutschke. Steps toward interstellar silicate mineralogy — II. Study of Mg-Fe-silicate glasses of variable composition. *Astronomy and Astrophysics*, 300, S. 503, 1995.

- [67] J. Dorschner, C. Friedemann, J. Gürtler und Th. Henning. Optical properties of glassy bronzite and the interstellar silicate bands. *Astronomy and Astrophysics*, 198, S. 223, 1988.
- [68] J. Dorschner, J. Gürtler und Th. Henning. Pyroxene glasses – Candidates for the interstellar silicate dust component. *Astronomische Nachrichten*, 310, S. 303, 1989.
- [69] Th. Henning, B. Begemann, J. Dorschner und H. Mutschke. Optical properties of oxide dust grains. *Astronomy and Astrophysics Suppl.*, 112, S. 143, 1995.
- [70] C. Jäger, H. Mutschke, B. Begemann, J. Dorschner und Th. Henning. Steps toward interstellar silicate mineralogy — I. Laboratory results of a silicate glass of mean cosmic composition. *Astronomy and Astrophysics*, 292, S. 641, 1994.
- [71] P.S. Chen und S. Kwok. Circumstellar properties of S stars I. Dust features. *The Astrophysical Journal*, 416, S. 769, 1993.
- [72] I.R. Little-Marenin und S.J. Little. Emission features in IRAS low-resolution spectra of MS, S and SC stars. *The Astrophysical Journal*, 333, S. 305, 1988.
- [73] S.J. Chan und S. Kwok. New candidates for carbon stars with silicate features. *The Astrophysical Journal*, 383, S. 837, 1991.
- [74] S. Kwok und S.J. Chan. Carbon stars with circumstellar silicate features. *Astronomical Journal*, 106, S. 2140, 1993.
- [75] I.R. Little-Marenin. Carbon stars with silicate dust in their circumstellar shells. *The Astrophysical Journal*, 307, S. L15, 1986.
- [76] F.J. Willems und T. de Jong. Carbon stars with oxygen-rich circumstellar dust shells: observational evidence for the onset of the carbon star phase. *The Astrophysical Journal*, 309, S. L39, 1986.
- [77] S.J. Chan. Spectroscopic study of carbon stars with silicate features I. Observations. *Astronomical Journal*, 106, S. 2126, 1993.
- [78] C.J. Skinner, I. Griffin und B. Whitmore. Red giants with unusual dust shells I. The database. *Monthly Notices Of The Royal Astronomical Society*, 243, S. 78, 1990.
- [79] C.J. Skinner und B. Whitmore. Circumstellar environments IV. Mass-loss rates for carbon stars. *Monthly Notices Of The Royal Astronomical Society*, 234, S. 79, 1988.
- [80] R.J. Sylvester, M.J. Barlow und C.J. Skinner. UIR-band emission from M supergiants. *Monthly Notices Of The Royal Astronomical Society*, 266, S. 640, 1994.
- [81] F.J. Willems und T. de Jong. IRAS low-resolution spectra of cool carbon stars. *Astronomy and Astrophysics*, 196, S. 173, 1988.

- [82] P.M. Williams, K.A. van der Hucht und P.S. The. Infrared photometry of late type Wolf-Rayet stars. *Astronomy and Astrophysics*, 182, S. 91, 1987.
- [83] A.C.H. Glasse, W.A. Towlson, D.K. Aitken und P.F. Roche. High-resolution infrared spectroscopy: A search for the 11.52 μm graphite feature. *Monthly Notices Of The Royal Astronomical Society*, 220, S. 185, 1986.
- [84] I. Cherchneff. Dust in hydrogen-poor stellar winds, from theory to observations. *Astrophysics and Space Science*, 251, S. 333, 1997.
- [85] T. Kozasa, J. Dorschner, Th. Henning und R. Stognienko. Formation of SiC grains and the 11.3 μm feature in circumstellar envelopes of carbon stars. *Astronomy and Astrophysics*, 307, S. 551, 1996.
- [86] A.C. Andersen, C. Jäger, H. Mutschke, A. Braatz, D. Clément, Th. Henning, U.G. Jørgensen und U. Ott. Infrared spectra of meteoritic SiC grains. *Astronomy and Astrophysics*, 343, S. 933, 1998.
- [87] T. Bernatowicz, G. Fraundorf, M. Tang, E. Anders, B. Wopenka, E. Zinner und P. Fraundorf. Evidence for interstellar silicon carbide in the Murray carbonaceous meteorite. *Nature*, 330, S. 728, 1987.
- [88] S. Amari, L.R. Nittler, E. Zinner, K. Lodders und R.S. Lewis. Presolar SiC grains of type A and B: Their isotopic compositions and stellar origins. *The Astrophysical Journal*, 559, S. 463, 2001.
- [89] P. Hoppe, S. Amari, E. Zinner, T. Ireland und R.S. Lewis. Carbon, nitrogen, magnesium, silicon and titanium isotopic compositions of single interstellar silicon carbide grains from the Murchison carbonaceous chondrite. *The Astrophysical Journal*, 430, S. 870, 1994.
- [90] P. Hoppe und U. Ott. Mainstream Silicon Carbide Grains from Meteorites. In *Astrophysical Implications of the Laboratory Study of Presolar Materials*, S. 27. American Institute of Physics, New York, USA, 1997.
- [91] K. Lodders und B. Fegley, Jr. Presolar SiC grains and their parent stars. *Meteoritics and Planetary Science*, 32, S. A81, 1997.
- [92] K. Lodders und B. Fegley, Jr. Complementary trace element abundances in meteoritic sic grains and carbon star atmospheres. *The Astrophysical Journal*, 484, S. L71, 1997.
- [93] L.R. Nittler, S. Amari, E. Zinner, S.E. Woosley und R.S. Lewis. Extinct ^{44}Ti in presolar graphite and SiC: Proof of a supernova origin. *The Astrophysical Journal*, 462, S. L31, 1996.
- [94] X. Gao und L.R. Nittler. Si-30-enriched presolar SiC in ACFER 094. *28th Annual Lunar and Planetary Science Conference, Conference Paper*, S. 393, 1997.

- [95] S. Amari, R.S. Lewis und E. Anders. Interstellar grains in meteorites: I. Isolation of SiC, graphite, and diamond; Size distributions of SiC and graphite. *Geochimica Cosmochimica Acta*, 58, S. 459, 1994.
- [96] J. Förster. *Laserchemische Erzeugung, Charakterisierung und Verdichtung ultrafeiner SiC- und SiC/B-pulver* Bericht des Forschungszentrums Jülich, 1995.
- [97] P. Bürki. *CO₂-laser induzierte Gasphasensynthesen von Siliziumnitrid und Diamant* Dissertation, Universität Basel, 1991.
- [98] M. Schnaiter, Th. Henning, H. Mutschke, B. Kohn, M. Ehbrecht und F. Huisken. Infrared spectroscopy of nano-sized carbon grains produced by laser pyrolysis of acetylene - Analogue materials for interstellar grains. *The Astrophysical Journal*, 519, S. 687, 1999.
- [99] A. Borghesi, E. Bussoletti, L. Colangeli und C. De Blasi. Laboratory study of SiC submicron particles at IR wavelengths: A comparative analysis. *Astronomy and Astrophysics*, 153, S. 1, 1985.
- [100] A.K. Speck, M.J. Barlow und C.J. Skinner. The nature of the silicon carbide in carbon star outflows. *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, 288, S. 431, 1997.
- [101] C. Koike und H. Shibai. The infrared spectra of candidate materials for celestial dust by laboratory measurements. *Technical Report 671, The Institute of Space and Astronautical Science, Kanagawa, March 1998*.
- [102] A.N. Witt, K.D. Gordon und D.G. Furton. Silicon nanoparticles: Source of extended red emission? *The Astrophysical Journal*, 501, S. L111, 1998.
- [103] G. Ledoux, M. Ehbrecht, O. Guillois, F. Huisken, B. Kohn, M.A. Laguna, I. Nenner, V. Paillard, R. Papoular, D. Porterat und C. Reynaud. Silicon as a candidate carrier for ERE. *Astronomy and Astrophysics*, 333, S. L39, 1998.
- [104] V.G. Zubko, T.L. Smith und A.N. Witt. Silicon nanoparticles and interstellar extinction. *The Astrophysical Journal*, 511 (1), S. L57, 1999.
- [105] G. Ledoux, O. Guillois, F. Huisken, B. Kohn, D. Porterat und C. Reynaud. Crystalline silicon nanoparticles as carriers for the extended red emission. *Astronomy and Astrophysics*, 377, S. 707, 2001.
- [106] B.T. Draine und J.J. Goodman. Beyond Clausius-Mossotti - Wave propagation on a polarizable point lattice and the Discrete Dipole Approximation. *The Astrophysical Journal*, 405, S. 685, 1993.
- [107] H. Hofmeister, F. Huisken und B. Kohn. Lattice contraction in nanosized silicon particles produced by laser pyrolysis of silane. *European Physical Journal D: Atomic, Molecular and Optical Physics*, 9 (1/4), S. 137, 1999.

- [108] J.P. Eberhart. 12.1.4 Diffraction Patterns from Polycrystalline Materials. In *Structural and Chemical Analysis of Materials*, John Wiley & Sons Ltd., West Sussex, England, 1991.
- [109] F. Gendron, L.M. Porter, C. Porte und E. Bringuier. Hydrogen passivation of donors and acceptors in SiC. *Applied Physics Lett.*, 67 (9), S. 1253, 1995.
- [110] D.J. As und U. Köhler. Carbon – an alternative acceptor for cubic GaN. *European Physical Journal B: Condensed Matter*, 13, S. 1, 2001.
- [111] A.A. Lebedev. Deep level centers in silicon carbide: A review. *Semiconductors*, 33 (2), S. 107, 1999.
- [112] C. Friedemann. Evolution of silicon carbide particles in the atmospheres of carbon stars. *Physica*, 41, S. 139, 1969.
- [113] C. Friedemann. Siliziumkarbid als möglicher Bestandteil des interstellaren Mediums. *Astronomische Nachrichten*, 291, S. 177, 1969.
- [114] R.C. Gilman. Composition of circumstellar grains. *The Astrophysical Journal*, 155, S. L185, 1969.
- [115] J.A. Hackwell. Long wavelength spectrometry and photometry of M, S and C-stars. *Astronomy and Astrophysics*, 21, S. 239, 1972.
- [116] R. Treffers und M. Cohen. High-resolution spectra of cool stars in the 10- and 20-micron regions. *The Astrophysical Journal*, 188, S. 545, 1974.
- [117] J.H. Goebel, P. Chessemann und F. Gerbaut. The 11 micron emission of carbon stars. *The Astrophysical Journal*, 449, S. 246, 1995.
- [118] B. Pégourié. Optical properties of α silicon carbide. *Astronomy and Astrophysics*, 194, S. 335, 1988.
- [119] Y. Baron, M. de Muizon, R. Papoular und B. Pégourié. An analysis of the emission features of the IRAS low-resolution spectra of carbon stars. *Astronomy and Astrophysics*, 186, S. 271, 1987.
- [120] B. Jones, K.M. Merrill, R.C. Puetter und S.P. Willner. The infrared spectrum of GL 3068. *Astronomical Journal*, 83, S. 1437, 1978.
- [121] W. Aoki, T. Tsuji und K. Ohnaka. Infrared spectra of carbon stars observed by the ISO-SWS, I. Molecular absorption in N-type and SC-type stars. *Astronomy and Astrophysics*, 340, S. 222, 1998.
- [122] U.G. Jørgensen, J. Hron und R. Loidl. ISO-SWS spectra of the carbon stars TX Psc, V460 Cyg, and TT Cyg. *Astronomy and Astrophysics*, 356, S. 253, 2000.
- [123] S.A. Sandford. The inventory of interstellar materials available for the formation of the solar system. *Meteoritics and Planetary Science*, 31, S. 449, 1996.

- [124] W.G. Spitzer, D. Kleinman und D. Walsh. Infrared properties of hexagonal silicon carbide. *Physical Review*, 113, S. 127, 1959.
- [125] W.G. Spitzer, D.A. Kleinman und Frosch C.J. Infrared properties of cubic silicon carbide films. *Physical Review*, 113, S. 133, 1959.
- [126] J. Dorschner, C. Friedemann und J. Gürtler. Silicon carbide and the infrared excess of carbon stars. *Astronomische Nachrichten*, 298, S. 279, 1977.
- [127] J.R. Stephens. Visible and ultraviolet (800-130 nm) extinction of vapor-condensed silicate, carbon, and silicon carbide smokes and the interstellar extinction curve. *The Astrophysical Journal*, 237, S. 450, 1980.
- [128] C. Friedemann, J. Gürtler, R. Schmidt und J. Dorschner. The 11.5 micrometer emission from carbon stars: Comparison with IR spectra of submicrometer-sized SiC grains. *Astrophysics and Space Science*, 79, S. 405, 1981.
- [129] A. Borghesi, E. Bussoletti, L. Colangeli und C. De Blasi. The absorption properties of submicron SiC particles between 2.5 and 40 microns. *Infrared Physics*, 23, S. 321, 1983.
- [130] A. Borghesi, E. Bussoletti, L. Colangeli, V. Orofino und M. Guido. 2.5-300 micron laboratory observations of submicron SiC particles as cosmic dust candidates. *Infrared Physics*, 26, S. 37, 1986.
- [131] A. Blanco, A. Borghesi, S. Fonti und V. Orofino. Amorphous carbon and SiC grain mixtures in the envelopes of carbon stars. *Astronomy and Astrophysics*, 283, S. 561, 1994.
- [132] A. Blanco, A. Borghesi, S. Fonti und V. Orofino. Circumstellar emission from dust envelopes around carbon stars showing the silicon carbide feature. *Astronomy and Astrophysics*, 330, S. 505, 1998.
- [133] A.K. Speck, A.M. Hofmeister und M.J. Barlow. The SiC problem: Astronomical and meteoritical evidence. *The Astrophysical Journal*, 513, S. L87, 1999.
- [134] T. Bernatowicz. Presolar grains from meteorites. In *From Stardust to Planetsimals*, S. 227, ASP Conference Series, 1997.
- [135] L.R. Nittler, P. Hoppe, M.O.D.A. Conel, S. Amari, P. Eberhardt, X. Gao, R.S. Lewis, R. Strebel, R.M. Walker und E. Zinner. Silicon nitride from supernovae. *The Astrophysical Journal*, 453, S. L25, 1995.
- [136] M.R. Lee, S.S. Russell, J.W. Arden und C.T. Pillinger. The isotopic composition and mineralogy of silicon nitride (Si_3N_4) within ordinary and enstatite chondrites. *Meteoritics*, 27, S. 248, 1992.
- [137] S. Fukasaku, Y. Hirahara, A. Masuda, K. Kawaguchi, S-I. Ishikawa, N. Kaifu und W. Irvine. Observations of molecular envelopes of late type stars: CRL 618, CRL 2688, CRL 3068, and CIT 6. *The Astrophysical Journal*, 437, S. 410, 1994.

- [138] G. von Helden, A.G.G.M. Tielens, D. van Heijnsberger, M.A. Duncan, S. Hony, L.B.F.M. Waters und G. Meijer. Titanium carbide nanocrystals in circumstellar environments. *Science*, 288, S. 313, 2000.

Danksagung

Herrn Prof. Th. Henning möchte ich für die wissenschaftliche Betreuung dieser Arbeit sowie für die vielen Anregungen und Ideen zum Ausbau der Forschungsarbeiten danken.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. F. Huiken und Herrn Dr. B. Kohn vom Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen. Sie stellten mir die Reaktionskammer in denen die Vorversuche durchgeführt wurden zur Verfügung und eröffneten durch die Zusammenarbeit und die Diskussionen weitere Möglichkeiten für die vorliegende Arbeit.

Ich danke Herrn Prof. A. Witt von der University of Toledo für die von ihm durchgeführten Messungen der Photolumineszenz meiner Proben und alle, nicht nur zu diesem Thema, geführten Gespräche.

Dr. P. Hoppe vom Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz danke ich für die Nano-SIMS-Messungen an meinen Proben, ohne die die Bestimmung der Elementarzusammensetzung sehr vage gewesen wäre.

Den Mitarbeitern der TEM-Gruppe des Fritz-Haber-Instituts in Berlin soll hier für die mir zur Verfügung gestellte Zeit zur Durchführung einiger HRTEM-Messungen gedankt werden.

Mein besonderer Dank gilt auch Herrn Dr. H. Mutschke der mich bei dieser Arbeit über die gesamte Zeit vielfältig unterstützte. Natürlich sei auch den anderen Mitgliedern unserer Arbeitsgruppe, im Speziellen Herrn Dr. J. Dorschner, Herrn Dipl.-Phys. W. Teuschel und Frau G. Born, an dieser Stelle für Diskussionen, Hilfe bei der Entwicklung und dem Aufbau des Experimentes sowie durchgeführte Messungen gedankt.

Finanziert wurde dieses Projekt durch die DFG, der an dieser Stelle für ihre Zuwendungen durch das Projekt Mu 1164 gedankt sei.

Zu Erwähnen ist auch das Max-Planck-Institut für extraterrestrische Physik, dessen Mitarbeiter an der Entwicklung des ISO Spectral Analysis Package (ISAP) mitgearbeitet haben. ISAP ist eine gemeinsame Entwicklung von LWS und SWS Instrument Teams und Data Centers, an dem die Institute CESR, IAS, IPAC, MPE, RAL und SRON teilgenommen haben.

Die ISO-Beobachtungen, deren Daten für den Vergleich der hergestellten Analogmaterialien mit Sternspektren genutzt wurden, sind ein Projekt der ESA, das mit Instrumenten durchgeführt wurde, die von ESA-Mitgliedsstaaten (speziell: Frankreich, Deutschland, Niederlande und Großbritannien) und mit Unterstützung der ISAS und der NASA finanziert. Die bevorzugte Referenz für die ISO-Mission ist: The Infrared Space Observatory (ISO) mission, Kessler, M.F. et al 1996, A&A 315, L27

Nicht zuletzt möchte ich meinen Eltern danken, die mit durch ihre Unterstützung das Chemiestudium ermöglichten und durch ein gewisses Geschenk mein Interesse an der Chemie bereits im frühen Alter geweckt haben.

Ehrenwörtliche Erklärung

Ich erkläre hiermit ehrenwörtlich, daß ich die vorliegende Arbeit selbständig, ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel und Literatur angefertigt habe. Die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe der Quelle gekennzeichnet.

Bei der Auswahl und Auswertung folgenden Materials haben mir die nachstehend aufgeführten Personen in der jeweils beschriebenen Weise unentgeltlich geholfen:

1. Prof. Dr. F. Huiskens (MPI für Strömungsforschung, Göttingen), Bereitstellung der Reaktionskammer in der die Vorversuche durchgeführt wurden
2. Prof. Dr. A. Witt (The University of Toledo, Toledo, USA), Durchführung der Photolumineszenzmessung
3. Dr. P. Hoppe (MPI für Chemie, Mainz), Durchführung der Nano-SIMS-Analysen

Weitere Personen waren an der inhaltlich-materiellen Erstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe von Vermittlungs- bzw. Beratungsdiensten (Promotionsberater oder andere Personen) in Anspruch genommen. Niemand hat von mir unmittelbar oder mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt.

Die geltende Promotionsordnung der Physikalisch-Astronomischen Fakultät ist mir bekannt.

Ich versichere ehrenwörtlich, daß ich nach bestem Wissen die reine Wahrheit gesagt und nichts verschwiegen habe.

Jena, den 06.09.2002

CURRICULUM VITAE

CLEMENT, Dominik, Marc, Oliver
geboren am 02.12.1971 in Bremen

1978-1982	Grundschule Jungfernkopf in Kassel
1982-1988	Gymnasium Heinrich-Schütz-Schule in Kassel
1988-1991	Oberstufengymnasium Jakob-Grimm-Schule in Kassel
Juni 1991	Abitur
Oktober 1991	Aufnahme des Chemiestudiums an der Universität Gh Kassel
September 1993	Vordiplom in Chemie
Oktober 1993	Beginn des Hauptstudiums
24. Juli 1995	Beginn einer Hilfskrafttätigkeit bei der Max-Planck-Gesellschaft in Jena, Arbeitsgruppe: Staubes in Sternentstehungsgebieten
25. Juni 1996	Abschluß der Diplomprüfungen im Fach Chemie
26. Juni 1996	Beginn der Diplomarbeit bei der Max-Planck-Gesellschaft und der Universität Gh Kassel Thema: <i>Spektroskopische Untersuchungen an amorphem Silicium-carbid und Vergleich mit astronomischen Infrarotquellen</i> Gebiet: Physikalische Chemie 1. Gutachter: Prof. Dr. P. Ludwig (Universität Gh Kassel) 2. Gutachter: Prof. Dr. Th. Henning (Leiter der AG, MPG)
19. Dezember 1996	Abgabe der Diplomarbeit
31. Dezember 1996	Beendigung der Hilfskrafttätigkeit bei der Max-Planck-Gesellschaft
Februar 1997	Hochschulabschluß als Diplom-Chemiker
Mai 1997	Gastaufenthalt an der Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), AG: Laboratoire d'Optique des Solides, Dauer: zwei Monate, Betreuerin: Prof. M. L. Theye
Oktober 1997	Doktorand am Astrophysikalischen Institut der Friedrich-Schiller-Universität (FSU) Jena, verschiedene Arbeitsaufenthalte am Max-Planck-Institut für Strömungsforschung in Göttingen, sowie am Fritz-Haber-Institut in Berlin
seit Januar 2002	Wissenschaftlicher Mitarbeiter im Projekt: <i>Infrared spectroscopy of isolated sub-micron oxide particles</i> , DFG-Forschergruppe „Laboratory Astrophysics“, FSU Jena

Jena, den 06.09.2002